

N° d'Ordre : 7 (1973)

N° CNRS : A.O.8525

THESE

présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

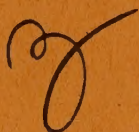
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès - SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude LAURGEAU

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE



CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE METHODES NUMERIQUES ET HYBRIDES

HORS LIGNE ET EN LIGNE EN INFORMATIQUE CHIMIQUE

Soutenue le 2 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

M. MEZENCEV Président

M. POINTEAU
M. ROQUES
M. BORNARD

} Examineurs

M. AUBERT
M. BACHELIER

} Personnalités
invitées

THESE

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

1904

CLAUDE LAURGÈRE

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

[Signature]

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

THESE

présentée devant l'UNIVERSITE de NANTES

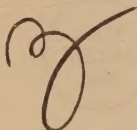
pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès - SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude LAURGEAU

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE MECANIQUE



CONTRIBUTION AU DEVELOPPEMENT DE METHODES NUMERIQUES ET HYBRIDES

HORS LIGNE ET EN LIGNE EN INFORMATIQUE CHIMIQUE

Soutenue le 2 juillet 1973 devant la Commission d'Examen

M. MEZENCEV Président

M. POINTEAU	}	Examineurs
M. ROQUES		
M. BORNARD		

M. AUBERT	}	Personnalités invitées
M. BACHELIER		

THESE

DOCTORAT DE MÉDECINE

CLAUDE LAFARGE

PRÉSENTÉ ET DÉFENDU



PAR M. LAFARGE

LE 15 JANVIER 1900

À PARIS

PARIS

1900

PARIS

1900

PARIS

1900

UNIVERSITE DE NANTES

Président M. KERNEIS Médecine
Vice-Président M. PETRESCO Mathématiques

LISTE DES ENSEIGNANTS DES DISCIPLINES SCIENTIFIQUES

Professeurs

M. BRILLOUET

Mathématiques

M. PAUC

«

M. PETRESCO

«

M. RAFFIN

«

M. VIVIER (ENSM)

«

M. TARDY (ENSM)

Mécanique

M. RAVILLY (ENSM)

«

M. AVIGNON

Physique

M. BOULLLOUD

«

M. COLLET

«

M. MINN

«

M. MEZENCEV (ENSM)

«

M. MOUTON

«

M. DUNOYER

Chimie

M. GRAFF

«

M. MARTIN

«

M. PIERI

«

M. QUINIOU

«

M. ROUXEL

«

M. WOJTKOWIAK

«

Mlle DEBRAUX

Biologie

M. GARRIGUES

«

Mme LE DOUARIN

«

M. LE DOUARIN

«

M. SELLIER

«

M. CAVET

Sciences de la Terre

Professeurs associés

M. BRARD (ENSM)

Mécanique

M. ABKOWITZ (ENSM)

Mécanique

Professeurs sans chaire	M. BARDON	Physique
	M. GOUREAUX	"
	M. LASKAR	"
	Melle OFFRET (EN SM)	"
	M. GOBIN (EN SM)	Chimie
	M. TOURNOUX	"
	M. DUPONT	Biologie
	M. SAUDRAY	"
	M. OTTMANN	Sciences de la Terre
Maîtres de Conférences	M. BETTEN	Mathématiques
	M. FOUQUES	"
	M. GATESOUE	"
	M. GAPAILLARD (Chargé d'enseignement)	"
	M. IBISCH	"
	M. LAMEAU (EN SM)	"
	M. LEBORGNE	"
	M. PHAN-THE-LAI (Chargé d'Enseignement)	"
	M. DUBIGEON (Chargé d'Enseignement EN SM)	Mécanique
	M. GUEVEL (EN SM)	"
	M. SULMONT (EN SM)	"
	M. VILAINE (EN SM)	"
	M. CAILLER (I U T)	Physique
	M. LE BIHAN	"
	M. LE CORRE (I U T)	"
	M. LE MAITRE	"
	M. LONCKE	"
	M. ROSIER	"
	M. THOMAS (Chargé d'Enseignement I U T)	"
	M. BOUCHY (I U T)	Chimie
	M. CHABANEL	"
	M. LE MAITRE (Chargé d'Enseignement I U T)	"
	Mme MARTIN	"
	M. POINTEAU (EN SM)	"
	M. AMOURIQ	Biologie
	M. LEBRUN	"
	Mme NICOLAS-PRATT	"
Maitres de Conférences	M. FORESTIER	Sciences de la Terre
	M. NICOLAS	"

Ce travail a été réalisé à l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique de Nantes avec la participation des Laboratoires de Chimie Physique (Professeur Pointeau), d'Automatique E.R.A.134 (Professeur Mezencev) et la collaboration du Service Recherche et Développement de la Raffinerie Antar à Donges (M. Bachelier).

L'ensemble de l'étude a bénéficié du concours financier de l'E.N.S.M., de la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (contrat D.G.R.S.T. 71-7-2693), de la Société Antar (contrat E.N.S.M.-Antar 72-73). J'exprime à ces divers Organismes ma gratitude pour la confiance dont ils ont honoré mes travaux.

Je remercie vivement M. Pointeau Professeur de Chimie Physique et M. Mezencev Professeur d'Automatique, qui m'ont encouragé dans cette voie et ont suivi avec intérêt l'ensemble de l'étude.

M. Roques Professeur de Génie Chimique à Toulouse, a bien voulu accepter de participer à mon jury et je lui en suis vivement reconnaissant. M. Bornard Docteur en Automatique à l'Institut Polytechnique de Grenoble a bien voulu examiner mon travail et je l'en remercie.

Je remercie M. Aubert Ingénieur de Recherches à l'I.R.I.A. Membre du Comité Automatisation de la D.G.R.S.T., pour l'attention qu'il a témoignée à mon travail dans le cadre du contrat D.G.R.S.T. .

La présence à mon jury de M. Bachelier Ingénieur de Recherches à la Raffinerie Antar, témoigne de l'agréable collaboration que nous avons trouvée auprès de la Société Antar et du souci d'application que nous avons eu dans notre étude. Qu'il me soit permis de remercier M. Itiss Directeur de la Raffinerie de Donges pour l'attention qu'il a accordée à nos travaux.

Par sa nature enfin, cette recherche a nécessité un travail d'équipe et je remercie chaleureusement le groupe « Informatique Chimique », notamment M. Triki (Contrôle du profil thermique du réacteur), Mme Barras (Analyse chromatographique en ligne), M. Comiti (Identification en cinétique chimique), M. Espiau (Techniques de décorrélation), M. Barré (Construction de l'unité pilote), M. Morilleau (Responsable technique de l'unité et des essais).

Claude LAURGEAU

Nantes - juin 1973

SOMMAIRE

	PAGES
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - Problèmes de mesure et de commande sur les processus pilotes.	7
Organisation générale de la commande en ligne d'un réacteur chimique d'isomérisation des xylènes par un ensemble hybride.	
1.1 - Description du processus chimique.	11
1.2 - Le problème de l'automatisation et de la commande en ligne d'une unité pilote	12
1.3 - Séparation gaz liquide sous pression élevée - Application à la régulation de niveau du réceptacle de condensation.	15
1.31 - Etude théorique du système.	
1.32 - Réalisation expérimentale d'une régulation et des circuits de sécurité.	
1.4 - Régulation du rapport molaire H ₂ /HC ou ρ .	21
1.41 - Mesure en continu de ρ .	
1.42 - Régulation de ρ .	
1.5 - Contrôle de la vitesse spatiale.	25
1.6 - Contrôle par voie analogique du profil thermique du réacteur.	25
1.61 - Aspects technologiques de l'interface processus thermique-calculateur.	
1.62 - Modèle mathématique du processus thermique.	
1.621 - Identification graphique.	
a) la méthode de Hoerner.	
b) la méthode de Broïda.	
1.622 - Identification numérique.	
a) identification par programmation non linéaire.	
b) identification par filtrage non linéaire.	
1.7 - Régulation de pression dans le réacteur.	39
Conclusion.	39
Annexe 1 : Présentation des réalisations.	41
Bibliographie.	49
CHAPITRE II - Analyse chromatographique en ligne et quasi continue par injection en séquences binaires pseudo aléatoires.	51
11.1 - Analyse chromatographique automatique par calculateur en ligne.	55
11.11 - Interface processus-chromatographe-calculateur.	
11.12 - Analyse quantitative et qualitative en ligne.	
11.121 - Organigramme simplifié.	
11.122 - Analyse qualitative.	
11.123 - Résultats numériques.	
11.13 - Application au réacteur d'isomérisation des xylènes - détermination d'un domaine de contrôle extrémal.	
11.131 - Etude du facteur température.	
11.132 - Etude du facteur pression	

II.2 - Analyse chromatographique quasi continue par injection en séquences binaires pseudo aléatoires. 64

II.21 - L'intégrale de convolution et sa signification physique.

II.211 - Le théorème de Borel et son application aux systèmes linéaires.

II.212 - Le chromatographe en phase gazeuse en tant que processus physique.

II.22 - Transposition de la convolution temporelle en convolution de corrélation.

II.23 - Les séquences binaires pseudo aléatoires et leur application en chromatographie.

II.231 - Obtention des P.R.B.S. .

II.232 - Application à la chromatographie en phase gazeuse.

II.24 - Analyse chromatographique par décorrélation d'injections en P.R.B.S..

II.241 - Chromatographie simulée.

II.242 - Obtention de la séquence de pondération par décorrélation avec entrée en P.R.B.S. normaux.

II.243 - Application à la chromatographie quasi continue par injection en P.R.B.S. chromatographiques.

II.244 - Résultats obtenus en simulation.

II.25 - Cas des signaux chromatographiques bruités et avec dérive de la ligne de base.

II.251 - Décorrélation d'un chromatogramme en présence d'un bruit centré non corrélé.

II.252 - Décorrélation d'un chromatogramme en présence d'une dérive linéaire de ligne de base.

II.26 - Mise en oeuvre sur chromatographe réel en ligne sur l'ensemble hybride - résultats expérimentaux.

Annexe II : Calcul de la matrice inverse $(U^T U)^{-1}$ 93

Bibliographie 95

CHAPITRE III - Une méthode hybride d'identification paramétrique dans les systèmes différentiels : application à l'identification des constantes de vitesse en cinétique chimique. 97

III.1 - Position du problème. Principe de la méthode du modèle en hybride. 99

III.11 - Les modèles de représentation en cinétique chimique.

III.12 - Solutions numérique et hybride de la méthode du modèle.

III.13 - Aspect stochastique et limite théorique de la méthode.

III.2 - Structure et classification des modèles cinétiques. 104

III.21 - Stoechiométrie et vitesse de réaction.

III.22 - Modèles linéaires.

III.221 - Les systèmes chimiques ternaires.

III.222 - Cas général des systèmes linéaires.

III.23 - Modèles non linéaires.

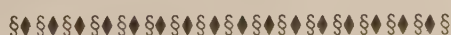
III.3 - Méthodes de simulation numériques et analogiques. 110

III.31 - Simulation numérique.

III.311 - Systèmes linéaires - matrice de transition.

III.312 - Systèmes non linéaires - méthode de Runge-Kutta-Merson.

III.32 - Simulation analogique.	
III.4 - Mise en oeuvre d'une méthode d'identification hybride.	114
III.41 - Organisation générale de la méthode. Etude d'une séquence hybride d'échantillonnage - intégration.	
III.42 - Quelques exemples traités.	
III.421 - Alkylation de l'isopropylbenzène par le n butyl en présence de H.F.	
III.422 - Réactions d'isomérisation des xylènes.	
III.423 - Modèle non linéaire - Réactions de Friedel Crafts.	
III.43 - Conclusion : comparaison numérique-hybride.	
Annexe III : Algorithmes de programmation non linéaire.	127
Bibliographie.	133
CHAPITRE IV - Traitement par programmation non linéaire des équilibres thermodynamiques des systèmes chimiques complexes - Application aux réactions d'isomérisation des xylènes.	135
IV.1 - Les régimes d'équilibre des systèmes chimiques.	138
IV.11 - Position du problème.	
IV.12 - Quelques résultats de thermodynamique chimique.	
IV.13 - Influence du vecteur de commande sur les fonctions thermodynamiques du système.	
IV.14 - Les systèmes gazeux idéaux - Le vecteur des potentiels chimiques.	
IV.2 - Méthodes de traitement se ramenant à la résolution d'un système algébrique non linéaire.	145
IV.21 - Les relations à l'équilibre thermodynamique.	
IV.22 - L'équilibre quaternaire d'isomérisation des xylènes.	
IV.221 - Détermination du modèle stoechiométrique.	
IV.222 - Traitement thermodynamique du modèle.	
IV.223 - Résultats numériques - comparaison avec l'expérience.	
IV.3 - Méthodes de traitement se ramenant à un problème d'optimisation statique d'une fonctionnelle non linéaire en présence de contraintes égalités et inégalités.	153
IV.31 - L'approximation quadratique.	
IV.32 - La contraction de White.	
IV.33 - Les contraintes inégalités.	
IV.34 - Résultats de l'algorithme appliqué aux réactions d'isomérisation des xylènes.	
IV.35 - Intérêt et étude critique de la méthode.	
IV.4 - Approximations polynomiales des chaleurs molaires connues sous forme discrète	162
Annexe IV : Rappel des principaux résultats de la programmation mathématique.	167
Bibliographie.	173
CONCLUSION.	177

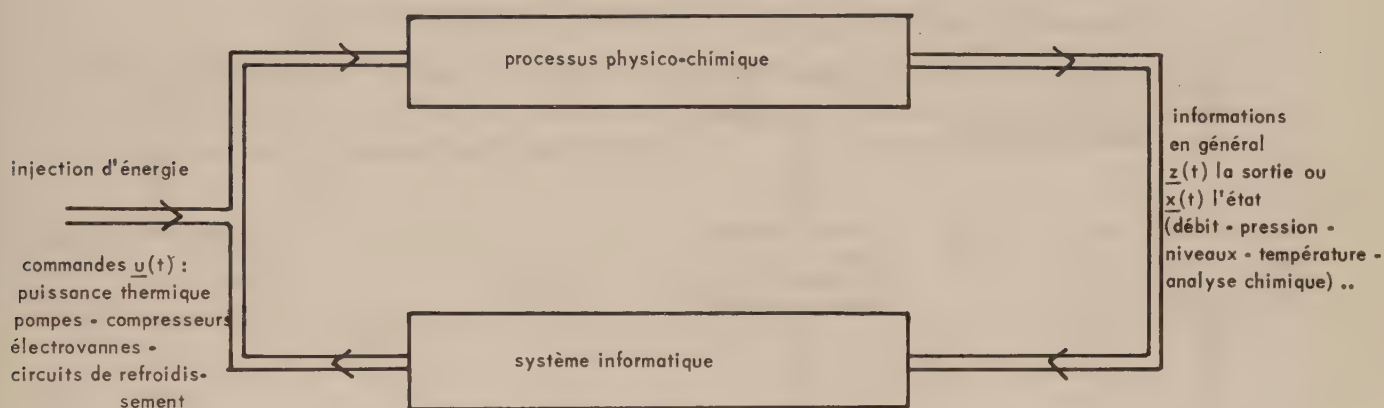


INTRODUCTION

L'expression « Informatique Chimique » est récente et caractérise bien les nouvelles études que l'Informatique et l'Automatique ont permises dans les disciplines chimiques.

La recherche spatiale et la chimie industrielle constituent les grands domaines d'application du contrôle des processus.

Ce terme « processus » représente pour l'automaticien un objet qui est en quelque sorte une extension du « système » de la thermodynamique. Alors qu'un système échange avec l'extérieur diverses variétés d'énergie, l'ensemble processus calculateur est le siège d'échanges énergie-information.



Trois types de grandeurs caractérisent le processus : les grandeurs d'entrée, les grandeurs de sortie, les grandeurs d'état.

Les grandeurs d'entrée comprennent les variables d'action $\underline{u}(t)$ mesurables et commandables, et les perturbations $\underline{p}(t)$ mesurables ou non, mais non commandables. En général, sur un processus réel, la commande n'est pas quelconque (par exemple butées mécaniques sur les pompes - pression maximum à ne pas dépasser - puissance thermique limitée) .

$$\underline{u}(t)^T = [u_1, u_2, \dots, u_m] \in U \subset \mathbb{R}_m - U \text{ est l'espace des commandes.}$$

La chute d'activité du catalyseur, une modification de composition de la charge entrante, une fluctuation de température ambiante constituent autant d'exemples de perturbations sur un processus chimique.

Les grandeurs de sortie $\underline{z}(t)$ sont mesurables (par exemple des concentrations, un indice d'octane, un PH, une pression,). Alors que la sortie $\underline{z}(t)$ a une signification phy-

sique, l'état $\underline{x}(t)$ peut ne pas en avoir et apparaît assez souvent comme une combinaison linéaire de dérivées successives d'une sortie. $\underline{x}(t)$ est introduit pour décrire le procédé physique par le modèle mathématique

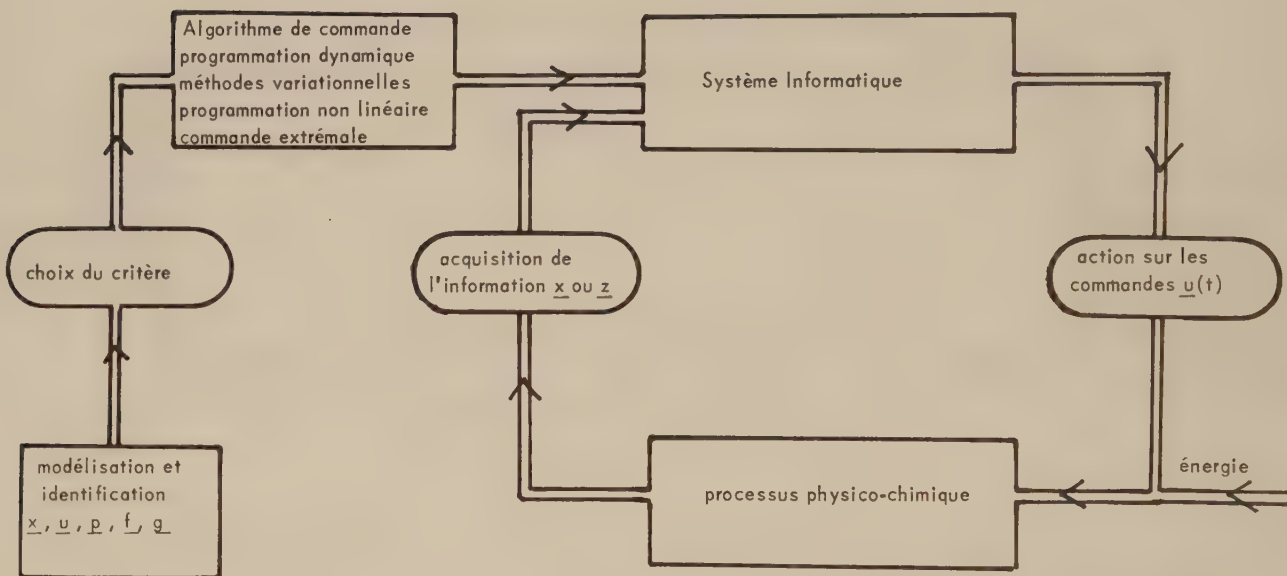
$$\dot{\underline{x}}(t) = \underline{f} [\underline{x}(t), \underline{u}(t), \underline{p}(t), t]$$

$$\underline{z}(t) = \underline{g} [\underline{x}(t), \underline{u}(t), \underline{p}(t), t]$$

avec $\underline{x}(t)^T = [x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n]$.

Tous les problèmes de contrôle de processus comprennent trois parties plus ou moins dépendantes : l'interface processus-système informatique, la modélisation jointe à l'identification paramétrique, l'élaboration d'une commande optimale au sens d'un critère choisi.

Le schéma suivant représente alors l'organisation d'une commande optimale en ligne :



En raison de son caractère technologique et des investissements élevés qu'il impose, l'interface processus ordinateur est le moins travaillé dans les milieux universitaires. Nous pensons pourtant que les problèmes techniques, notamment de capteurs et d'organes d'action, constituent le principal obstacle au contrôle optimal des processus chimiques.

La modélisation constitue une préoccupation majeure du chercheur qui appréhende un phénomène quelconque, physique, économique, biologique, ...

L'identification couvre l'ensemble des algorithmes qui permettent d'établir une correspondance quantitative entre le modèle numérisé et le phénomène réel étudié.

La modélisation et l'identification peuvent d'ailleurs se fondre partiellement dans certains algorithmes récents de représentation minimale au sein d'une classe donnée de modèles.

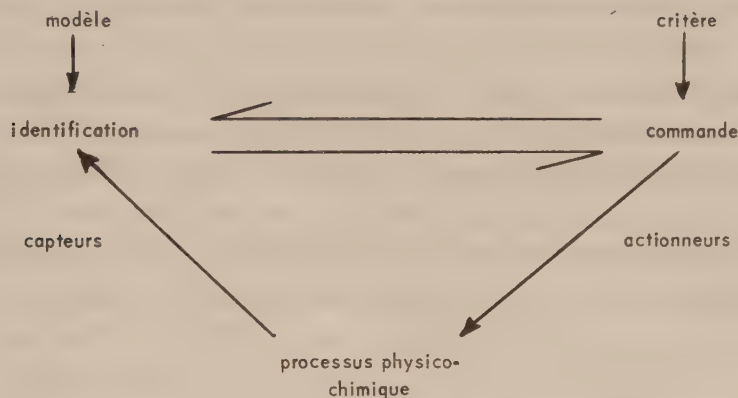
La formulation analytique du modèle est liée à sa finalité.

L'automaticien motivé par l'exploitation du modèle à des fins de commande, choisira un modèle de représentation externe du système : équations différentielles ou récurrentes , fonctions de transfert en s ou en z , modèles d'état, séquences de pondération, équations aux dérivées partielles.

Le physico chimiste au contraire préoccupé par la compréhension interne du phénomène étudié, établit son modèle à partir des relations fondamentales de la physique (bilans de matière, d'énergie, ... , connaissance des phénomènes de transport, de diffusion, d'échanges thermiques, de cinétiques) .

Parce que les deux approches convergent théoriquement au sens de la représentation, la seconde paraît plus séduisante, mais elle n'est possible que pour des systèmes particulièrement simples.

Le stade final, l'élaboration de la commande optimale, lorsque le critère est choisi, consiste à optimiser une relation fonctionnelle d'une ou plusieurs variables, libres ou contraintes, continues ou discrètes, par l'une des nombreuses méthodes de programmation non linéaire, programmation dynamique ou méthodes variationnelles



La présente étude est centrée autour d'un exemple réel d'intérêt industriel étudié au stade du pilote.

Nous avons construit en laboratoire un réacteur tubulaire d'isomérisation catalytique des xylènes. L'unité opère dans les conditions industrielles :

pression d'hydrogène d'une vingtaine d'atmosphères

température d'environ 500°C

vitesse spatiale de 2

rapport molaire hydrogène/hydrocarbures de 10.

La charge réactante qui contient essentiellement les 4 isomères C_8H_{10} réagit sur un catalyseur platine alumine pour donner naissance à une vingtaine d'espèces chimiques.

L'ensemble de l'étude est divisé en quatre chapitres : les deux premiers traitant essentiellement de travaux en ligne sur l'unité, automatisation des diverses grandeurs physico-chimiques, modélisation du profil thermique, analyse chromatographique quantitative et qualitative en

ligne et quasi continue alors que les deux derniers chapitres consacrés à l'étude thermocinétique des réactions d'isomérisation des xylènes, nous ont permis de mettre en oeuvre des méthodes hors ligne d'identification paramétrique par voie hybride et de calcul thermodynamique par programmation non linéaire.

Le premier chapitre présente l'unité chimique d'isomérisation des xylènes, l'automatisation des diverses grandeurs et l'interface processus ordinateur. Nous avons automatisé huit grandeurs : pression, 3 zones de température, vitesse spatiale, rapport molaire, niveau, analyse chimique. Malgré les difficultés technologiques rencontrées dans cette partie, nous ne présenterons que succinctement les diverses régulations par ailleurs classiques. Nous insisterons toutefois sur certaines solutions techniques originales, notamment la mesure en continu sous pression et température variables d'un taux de recyclage, la séparation gaz liquide sous pression élevée et faible volume liquide, la linéarisation des commandes en puissance par angle d'ouverture de triacs, l'injection automatique dans le chromatographe d'échantillons gazeux prélevés dans le milieu réactionnel sous pression et température élevées.

Nous détaillons davantage la modélisation et l'identification du profil thermique du réacteur.

La mise en équation à partir des données physico chimiques est pratiquement inaccessible en raison de la complexité des phénomènes : une vingtaine d'espèces chimiques réactantes en milieu catalytique. Nous proposons dès lors une représentation externe en modèle d'état en créant une discrétisation en 6 zones : 6 points de mesure sur l'axe du réacteur correspondant à 6 zones de chauffage et de refroidissement. Toutefois pour limiter la complexité du modèle et de la mise en oeuvre, nous avons regroupé les zones deux à deux et travaillé sur trois zones.

L'identification est faite parallèlement par des méthodes graphiques, par programmation non linéaire et par filtrage non linéaire. Les divers résultats concordent de manière satisfaisante.

Après avoir assuré le contrôle des deux grandeurs d'action principales, température et pression, nous pouvons entreprendre l'optimisation du réacteur à condition d'automatiser l'analyse chimique. Cette étude fait l'objet du chapitre II et nous a permis d'effectuer la liaison réacteur chimique-chromatographe-ordinateur dans des conditions satisfaisantes grâce au prélèvement automatique en phase gazeuse sous pression élevée, et l'analyse chimique quantitative et qualitative en ligne. L'étude expérimentale sur pilote nous a alors permis de définir un domaine de contrôle extrémal de l'unité au sens d'un critère économique et par rapport aux grandeurs température et pression. Malgré l'échantillonnage automatique en phase gazeuse, la chromatographie en ligne nous donne l'information sur la composition chimique du système avec un retard pur et sous forme discontinue. Ceci nous a conduit à développer une méthode d'analyse chromatographique en ligne et quasi continue par injection en séquences binaires pseudo aléatoires.

A partir d'un modèle chromatographique gaussien déterministe, nous développons la méthode théorique de décorrélation. Nous établissons une formulation matricielle particulièrement adaptée à la chromatographie et facile à programmer. Le modèle chromatographique gaussien n'est

pas une restriction et nous montrons ensuite que la décorrélation reste possible si le signal chromatographique est bruité ou s'il y a une dérive de la ligne de base. La seule contrainte pratique est de rester dans le domaine de linéarité de la colonne. L'étude permet à titre d'exemple d'obtenir le chromatogramme de 15 constituants mal séparés à partir de l'enregistrement de 63 injections en séquences binaires pseudo-aléatoires. L'application de la méthode en chromatographie réelle en ligne est effectuée.

Le chapitre III présente une méthode hybride d'identification paramétrique dans les systèmes différentiels que nous appliquons à l'identification des constantes de vitesse en cinétique chimique. Cette méthode qui est une version hybride de la méthode du modèle est conduite parallèlement avec la solution purement numérique.

A titre de comparaison, pour un même modèle non linéaire de 4 paramètres à identifier dans un système de 5 équations différentielles non linéaires, la méthode numérique nécessite près de deux heures contre 1mn30sec par voie hybride.

Ce chapitre est complété par une analyse des structures mathématiques des modèles cinétiques et des méthodes numériques et analogiques de simulation en cinétique chimique. Plusieurs exemples linéaires et non linéaires sont traités dont les réactions d'isomérisation des xylènes. Le chapitre se termine sur une comparaison des solutions numérique et hybride à ce même problème d'identification.

Les systèmes différentiels de la forme $\dot{\underline{x}} = f(\underline{x}, \underline{u})$ envisagés et identifiés au chapitre III convergent en régime permanent vers l'équilibre thermodynamique du système. La détermination de cet équilibre $\underline{x}^*$ peut être appréhendée par une approche thermodynamique. Nous montrons que le calcul d'un équilibre thermodynamique complexe peut se ramener au problème le plus général de programmation non linéaire. Il s'agit de minimiser une fonction multivariable non linéaire, en l'occurrence, la fonction enthalpie libre du système chimique, les variables étant soumises à des contraintes linéaires de type égalité, ici la conservation des espèces atomiques, et à des contraintes inégalité traduisant le caractère positif ou nul des nombres de molécules.

Après une étude théorique complète formulant le problème thermodynamique en termes de programmation non linéaire, nous traitons l'équilibre d'isomérisation des xylènes par un algorithme de programmation quadratique. Nous comparons les résultats obtenus par la méthode avec les résultats réels obtenus sur l'unité pilote en insistant sur l'intérêt mais aussi sur les limites de cette solution.

☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆☆

Chapitre I

PROBLEMES DE MESURE ET DE COMMANDE SUR LES PROCESSUS PILOTES.

ORGANISATION GENERALE DE LA COMMANDE EN LIGNE

D'UN REACTEUR CHIMIQUE D'ISOMERISATION DES XYLENES

PAR UN ENSEMBLE HYBRIDE

★

★ ★

Les réacteurs pilotes travaillant dans des conditions de pression et de température élevées sous pression d'hydrogène, sont peu étudiés dans les laboratoires universitaires, pour des raisons de sécurité, de maintenance et de coût.

Ces installations sont utilisées en raffinerie ou en recherche appliquée pour simuler les grosses unités et faire des recherches sur de nouvelles conditions opératoires ou de nouvelles réactions.

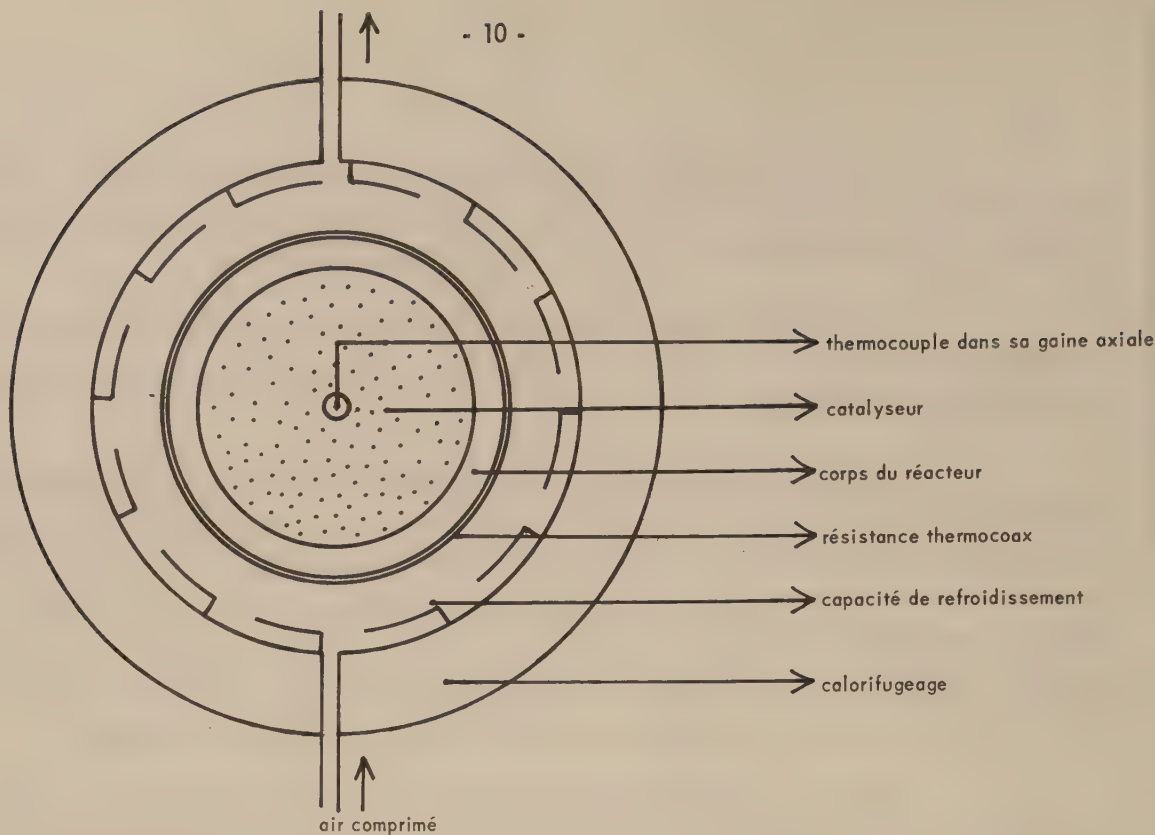
L'automatisation de cette classe de processus pose un certain nombre de difficultés liées à leurs dimensions. Ces difficultés portent sur les capteurs et les organes de commande. Pour les capteurs, de nombreuses grandeurs, dont la mesure sur unité industrielle est classique, deviennent un problème nouveau à résoudre sur pilote, par exemple, un très faible niveau liquide sous pression, un très petit débit liquide, ou un taux de recyclage sous pression variable. Pour les organes de commande de pression, de niveau, l'absence de vannes à action progressive pour les très faibles passages, crée une difficulté.

En dehors du problème technologique lui-même, les conséquences de ces remarques portent sur l'identification et la commande optimale, où l'on devra observer que la loi entrée-sortie $z(u)$ n'est pas la même selon le signe de $\dot{z} = \frac{dz}{dt}$.

Les publications sur la régulation des processus pilotes sont rares et elles traitent les problèmes particuliers sous la forme d'une régulation spéciale ou d'un capteur spécifique. Nous avons, au contraire, pris un processus type de l'industrie pétro-chimique et étudié tout ce qu'il nous était possible d'automatiser. Nous avons ainsi cinq grandeurs à contrôler que l'on retrouve presque partout dans les processus chimiques : température-pression-débit de charge-taux de recyclage-niveau, sans compter le problème spécial de l'analyse chimique automatique.

Nous décrirons tout d'abord le réacteur chimique que nous avons construit avec la collaboration de la Raffinerie Antar, puis le problème de l'automaticien face à un tel système. Nous traiterons ensuite la séparation gaz liquide sous forte pression et faible volume et l'application à la régulation de niveau du réceptacle de condensation du réacteur. Nous proposons une solution originale, précise et simple, pour la mesure d'un taux de recyclage sous pression variable et sa régulation. Une solution du même type est appliquée pour la pompe de charge et le contrôle de la vitesse spatiale.

Après plusieurs essais infructueux, nous avons mis en place une technologie nouvelle pour contrôler le profil de température d'un réacteur tubulaire. L'idée que nous suivons est de discrétiser le réacteur en six zones selon la longueur, et d'utiliser des modes de chauffage et de refroidissement efficaces : chauffage par contact direct sur le réacteur d'éléments thermocoax et refroidissement par circulation d'air comprimé dans des capacités cylindriques à ailettes.



Sur cet exemple du processus thermique, nous montrons de manière précise la liaison entre le calculateur et le processus.

Ce chapitre se termine par une brève présentation de la régulation de pression. Nous avons voulu rassembler ces cinq régulations pour donner une idée d'ensemble des problèmes sur un processus réel.

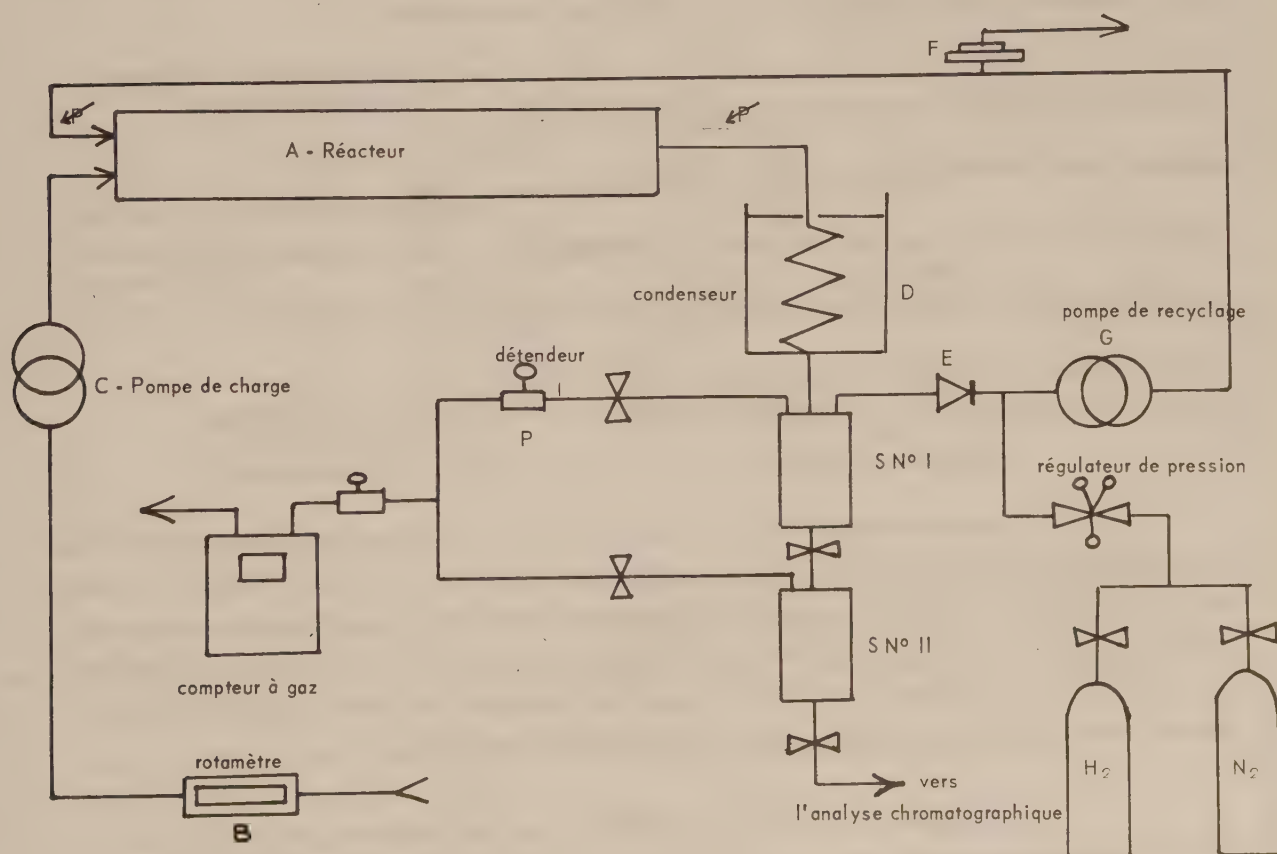
Plusieurs des solutions mises au point ont été adoptées en raffinerie :
régulation de niveau - régulations de pression, de vitesse spatiale.

Le bénéfice d'une telle réalisation est, bien sûr, de faciliter le travail de l'opérateur sur processus, mais aussi, de permettre une expérimentation plus précise du point de vue chimique.

1.1 - DESCRIPTION DU PROCESSUS CHIMIQUE [1]

Il s'agit d'un réacteur d'isomérisation catalytique des xylènes, en phase gazeuse et sous pression d'hydrogène. La charge réactante des hydrocarbures (HC) est introduite sous pression et débit variable par une pompe doseuse C travaillant en compresseur. Le débit de cette pompe mesuré par le rotamètre B est ajusté par modification de la course du piston. La seconde entrée du réacteur sert à l'introduction de l'hydrogène. Le mélange ($H_2 - HC$), la vaporisation des hydrocarbures, l'homogénéisation de la charge et de la température, se font dans la première partie du réacteur : le préchauffeur. La charge passe alors sur le lit catalytique fixe (catalyseur industriel à base de platine alumine). Dans le préchauffeur, le catalyseur est remplacé par un lit de silice ou d'alumine inactif. La transformation chimique a lieu sur le lit catalytique. A la sortie du réacteur, toutes les espèces chimiques sont gazeuses. Les hydrocarbures sont liquéfiés dans le condenseur D. Le double séparateur (S N° I et S N° II) permet d'isoler de l'hydrogène, les hydrocarbures qui sont récupérés à la sortie de S N° II. L'hydrogène qui circule en circuit fermé est repris par la pompe de recyclage G et véhiculé à débit et pression variables dans l'enceinte.

Lors des réactions, des hydrocarbures à bas poids moléculaires provenant d'un léger cracking, se forment inévitablement. Pour les comptabiliser dans le bilan matière du processus, nous les faisons passer après détente adéquate, dans un compteur à gaz.



Les liquides provenant du séparateur S N° II et les gaz sortant du compteur à gaz sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La pression dans l'ensemble de l'installation est établie par détente à partir d'une bouteille d'hydrogène. Une diode pneumatique E évite les contre-courants dans le réacteur lors des montées en pression. Une soupape de sécurité F permet l'évacuation de l'hydrogène vers l'extérieur en cas de surpression.

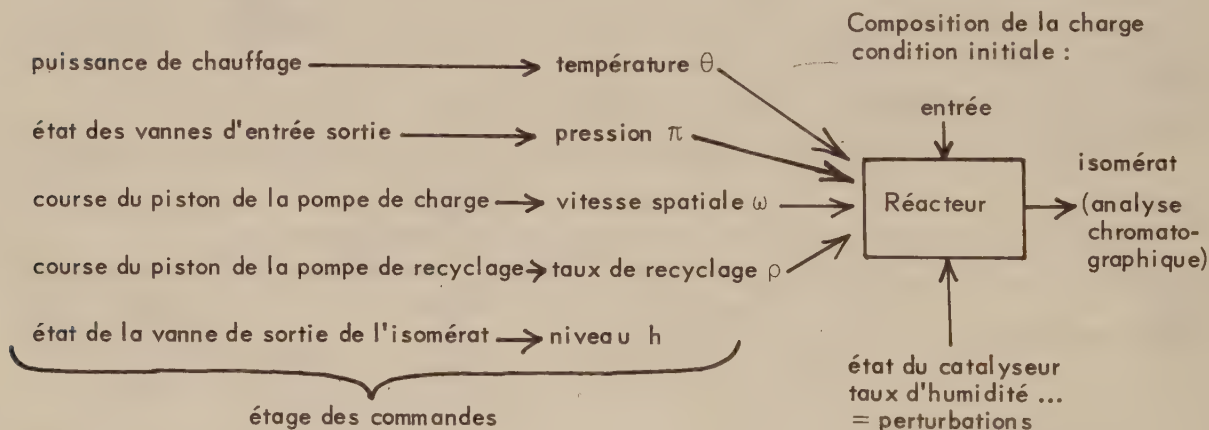
La bouteille d'azote est utilisée pour les montées en pression avec test d'étanchéité et certains essais n'exigeant pas la présence de l'hydrogène.

Cette description correspond à un processus pilote, tels qu'ils existent en raffinerie avant intervention de l'automaticien, le but de cet appareil étant essentiellement de simuler les réactions industrielles, d'étudier des nouvelles réactions chimiques, de rechercher des conditions opératoires meilleures, d'étudier le phénomène de vieillissement du catalyseur ...

Les diverses grandeurs sont généralement commandées manuellement, ou en boucle ouverte. Nous allons voir comment nous pouvons automatiser un tel processus pilote.

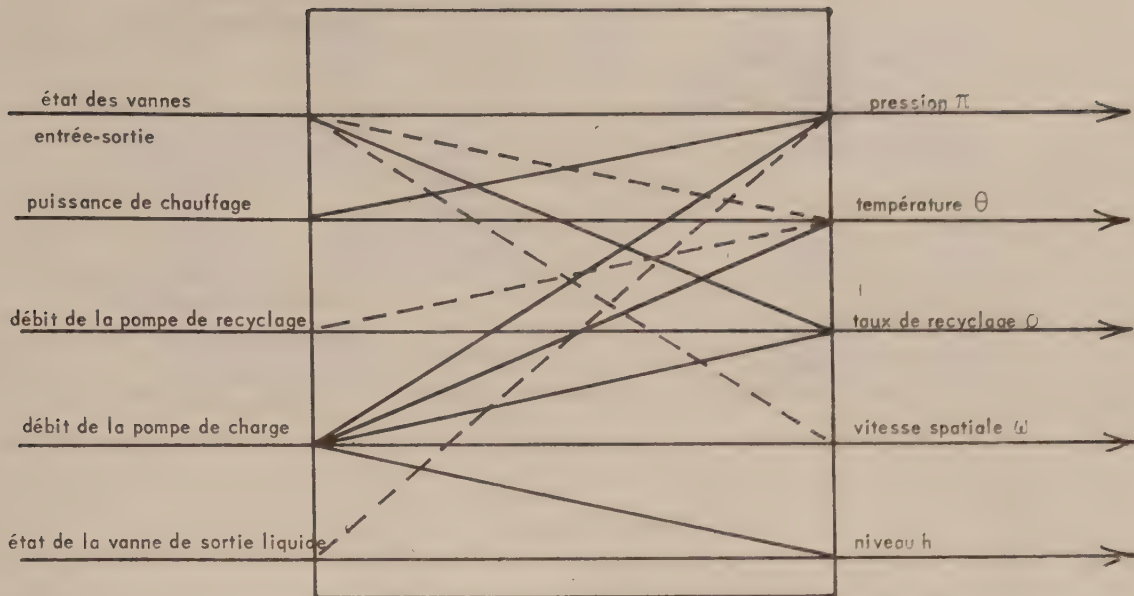
1.2 - LE PROBLEME DE L'AUTOMATISATION ET DE LA COMMANDE EN LIGNE D'UNE UNITE PILOTE -

Nous remarquerons en premier lieu la difficulté d'associer les concepts de l'automatique (commande u , état x , perturbation p , sortie s) à un processus réel.



Un processus industriel est, en fait, une association de sous-systèmes qui présentent des interactions entre eux. Ainsi, une action sur le chauffage n'augmentera pas seulement la température, mais aussi la pression et, par suite, le taux de recyclage. De même, une action qui tend à modifier la vitesse spatiale ω perturbe aussi la température, la pression, le taux de recyclage et le niveau. Si nous considérons une chaîne de régulation isolément, les autres grandeurs d'entrées peuvent donc constituer des perturbations pour cette chaîne particulière.

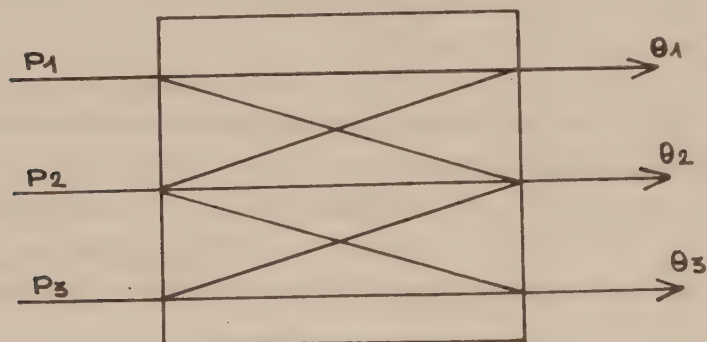
Avant de parler du processus proprement dit qui est le réacteur, nous devons donc traiter le problème du contrôle de θ , π , ω , ρ , h et AC (analyse chromatographique). Le schéma ci-après montre les interactions entre les sous-systèmes. Les traits en pointillé traduisent des interactions faibles.



Une grandeur peut elle-même constituer un sous-système complexe, ainsi la température qui est une grandeur essentielle du processus se présente sous la forme $\underline{\theta}^T = [\theta_1, \theta_2, \theta_3]$,

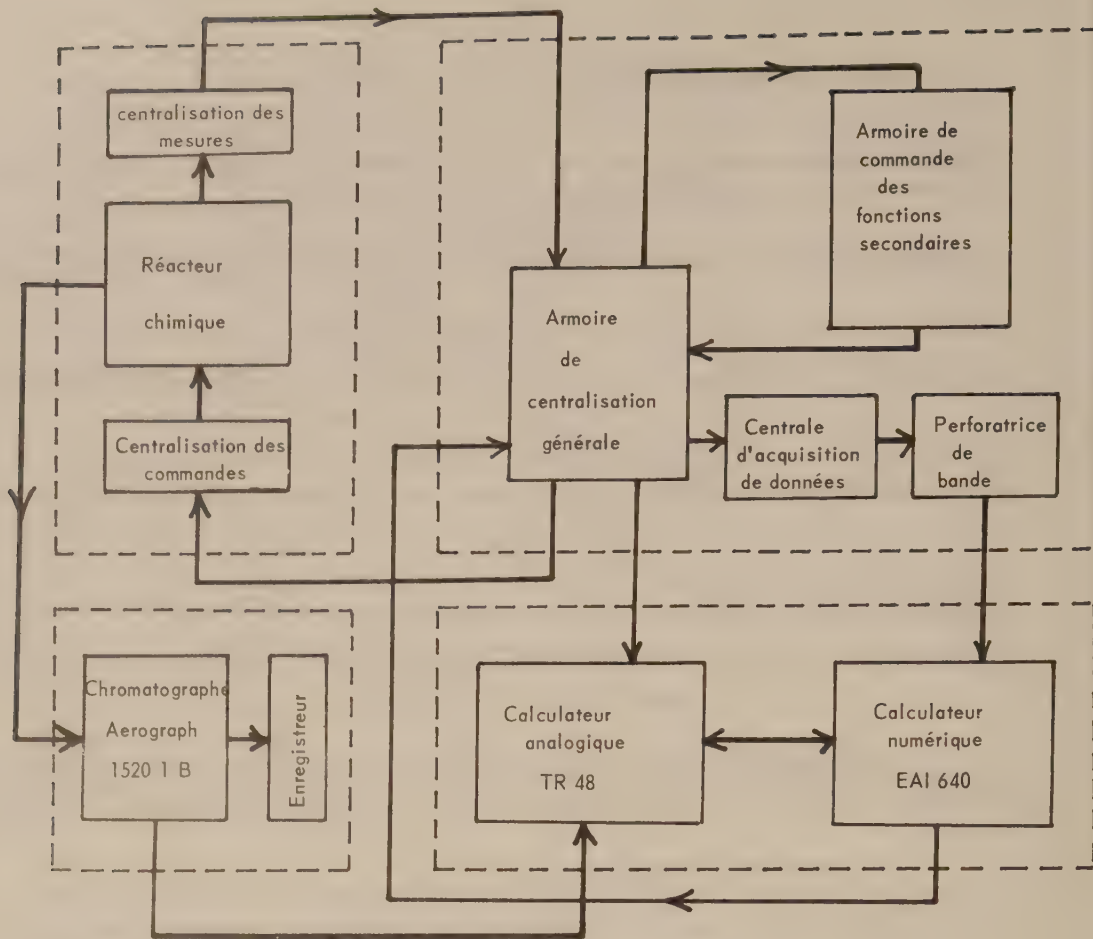
la commande correspondante est

$$\underline{P}^T = [P_1, P_2, P_3] \text{ (puissance sur les diverses zones de chauffage)}$$



En fait, l'étude expérimentale préliminaire nous a montré que les grandeurs essentielles du point de vue du réacteur sont π , θ et AC. Dès lors, nous ne traiterons sur ordinateur que ces dernières grandeurs. ρ , ω et h font l'objet de commandes analogiques indépendantes.

L'organigramme d'ensemble de l'installation se présente donc comme suit :



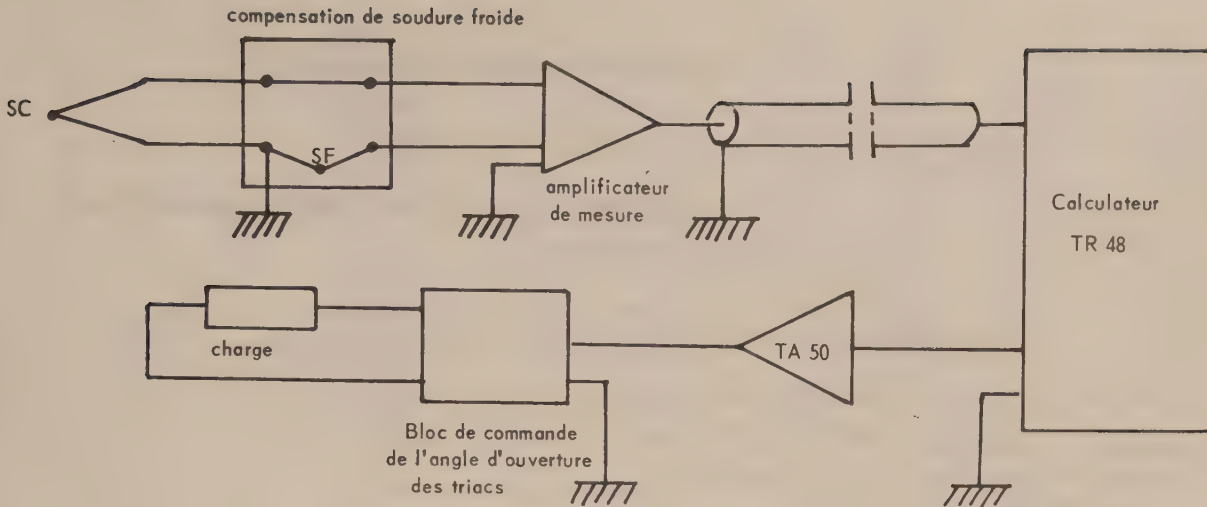
Le sens des flèches indique le sens d'écoulement de l'information (mesures ou commandes). Ce schéma simple montre toute l'importance qu'il faut donner aux notions d'organisation et de centralisation.

Le contrôle hors ligne des grandeurs secondaires étant décrit par la suite, il nous semble intéressant de préciser rapidement comment le calculateur peut s'informer et agir sur le processus. Attendu que nous disposons d'un calculateur hybride (analogique + numérique), il est plus simple dans ce cas d'entrer et de sortir du calculateur sous forme analogique. Dans le cas d'un ordinateur, il faudrait équiper le processus de convertisseurs analogiques numériques.

Les cinq grandeurs traitées sur calculateur sont : θ_1 , θ_2 , θ_3 , π et A.C.

$\theta_1, \theta_2, \theta_3$	π	A.C.
thermocouples chromel-alumel	capteur de pression par transformateur différentiel	chromatographe aérogaph
≈ 25 mV	0-1 Volt	1520 1 B - capteur à ionisation de flamme
		10 à 20 mV

Les signaux sont amplifiés en tension de manière à être amenés dans la gamme d'entrée machine du calculateur analogique EAI TR 48 (0 - 10 Volts). Par exemple, pour les thermocouples : amplificateur de mesure - tranchant TX 100 - gain 500. La distance processus-calculateur est de 45 m environ. Tous les câbles transportant les signaux sont blindés, avec blindage à la masse. Le zéro électrique commun à tous les signaux est relié au zéro du calculateur et à une masse de qualité, indépendamment de la masse blindage. Le retour comporte une batterie d'amplificateurs de puissance (Tranchant TA 50) à la sortie du calculateur, qui peuvent attaquer les divers organes de puissance. Par exemple pour θ_1 , P_1 .



Nous donnerons plus loin quelques détails complémentaires dans la description de l'interface processus thermique calculateur.

Nous allons présenter maintenant le contrôle hors ligne des grandeurs secondaires. Nous n'insisterons que sur notre contribution originale et sur les réalisations susceptibles d'être adaptées à d'autres processus.

1.3 - SEPARATION GAZ LIQUIDE SOUS PRESSION ELEVEE - APPLICATION A LA REGULATION DE NIVEAU DU RECEPTACLE DE CONDENSATION -

Sur les réacteurs de laboratoire, la technique d'isolement des produits liquides utilise généralement un ensemble de deux séparateurs qui permet de pratiquer des soutirages intermittents (cf thèse de 3ème cycle p.18 C. Laugeau - 1969). La régulation de niveau de l'isomérat a pour but de remplacer les séparateurs et d'éviter la présence d'un opérateur pour effectuer les soutirages, le niveau de l'isomérat n'est pas une grandeur réglante, mais sa régulation doit permettre:

- un soutirage continu des produits obtenus,
- la réalisation d'un joint liquide étanche assurant la fermeture du circuit de recyclage de l'hydrogène,
- la suppression d'une perturbation importante sur la pression et sur le taux de recyclage lors des soutirages,
- l'obtention d'un retard constant et minimum entre l'instant de la réaction et celui de l'analyse.

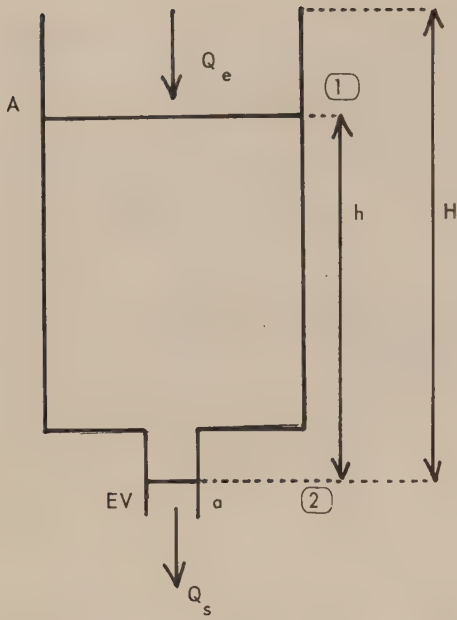
Nous insistons particulièrement sur la fiabilité de la régulation, étant connu le danger des conditions opératoires (présence d'hydrogène et d'hydrocarbures sous température et pression élevées).

1.31 - Etude théorique du système -

Expression du niveau en régime dynamique -

quand l'électrovanne est fermée ($EV = 0$)

$$Q_e = A \frac{dh}{dt}$$



quand l'électrovanne est ouverte (EV = 1)

$$Q_e - Q_s = A \frac{dh}{dt}$$

L'équation de Bernoulli appliquée aux niveaux (1) et (2) permet d'écrire :

$$\frac{v_1^2}{2} + \frac{P_1 g}{\rho} + gh_1 = \frac{v_2^2}{2} + \frac{P_2 g}{\rho} + gh_2$$

$$v_1 A = v_2 a$$

$$\text{Comme } A \gg a \Rightarrow v_1 \lll v_2 \quad v_2^2 \gg v_1^2$$

$$\text{donc } \left(\frac{P_1 g}{\rho} + gh_1 \right) \gg \left(\frac{P_2 g}{\rho} + gh_2 \right)$$

si on prend l'origine des h en (2), $h_2 = 0$, P_1 est grand devant h_1 et P_2 , donc $v_1 \neq 0$

$$\frac{P_g}{\rho} + gh = \frac{v_2^2}{2} \quad Q_s = a \left[\frac{2 P_g}{\rho} + 2 gh \right]^{\frac{1}{2}} \quad Q_s = C_d \left[2 gh(t) + \frac{2 p(t) g}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}}$$

C_d est le coefficient de décharge de la vanne.

On a donc deux types d'équations

$$EV = 0 \Rightarrow A \frac{dh}{dt} = Q_e$$

$$EV = 1 \Rightarrow A \frac{dh}{dt} = Q_e - C_d \left[2 gh(t) + \frac{2 p(t) g}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Linéarisation du système -

$$Q_s(t) = Q_s(h, P)$$

Pour linéariser, on écrit que $\frac{\partial Q_s}{\partial h}$ et $\frac{\partial Q_s}{\partial p}$ sont constants

$$\frac{\partial Q_s}{\partial h} = \frac{C_d}{2} \left[2 gh(t) + \frac{2 p(t) g}{\rho} \right]^{-\frac{1}{2}} 2g = K_h$$

$$\frac{\partial Q_s}{\partial P} = \frac{C_d}{2} \left[2 gh(t) + \frac{2 p(t) g}{\rho} \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{2g}{\rho} = K_p$$

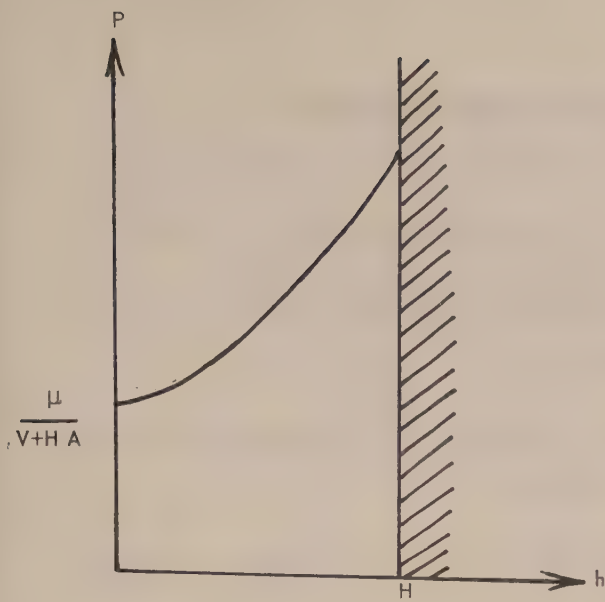
Dépendances des variables P et h -

P. $V_g = \text{Cste}$ où V_g est le volume occupé par le gaz

$$P. dV_g + V_g dP = 0$$

$V_g + V_\ell = \text{Cste}$ où V_ℓ est le volume de liquide

$$dV_g = - dV_\ell$$



$$\text{donc } V_g dP = P \cdot dV_g$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dV_g}{V_g} = \frac{A dh}{[V + (H-h)A]}$$

$$P = \frac{\mu}{[V + (H-h)A]}$$

où μ est une constante positive.

Nous observons que la mesure de la pression permet théoriquement la mesure de h . En fait, cette relation n'est pas utilisable dans la pratique en raison des autres perturbations sur la pression, en particulier : température, réaction

chimique, taux de recyclage, vitesse spatiale.

Trajectoire temporelle $h(t)$ -

$$\text{quand } EV = 0 \quad A \frac{dh}{dt} = Q_e \implies h = \frac{Q_e}{A} t + v$$

$$\text{quand } EV = 1 \quad A \frac{dh}{dt} = Q_e - K_h \cdot h - K_p \cdot P$$

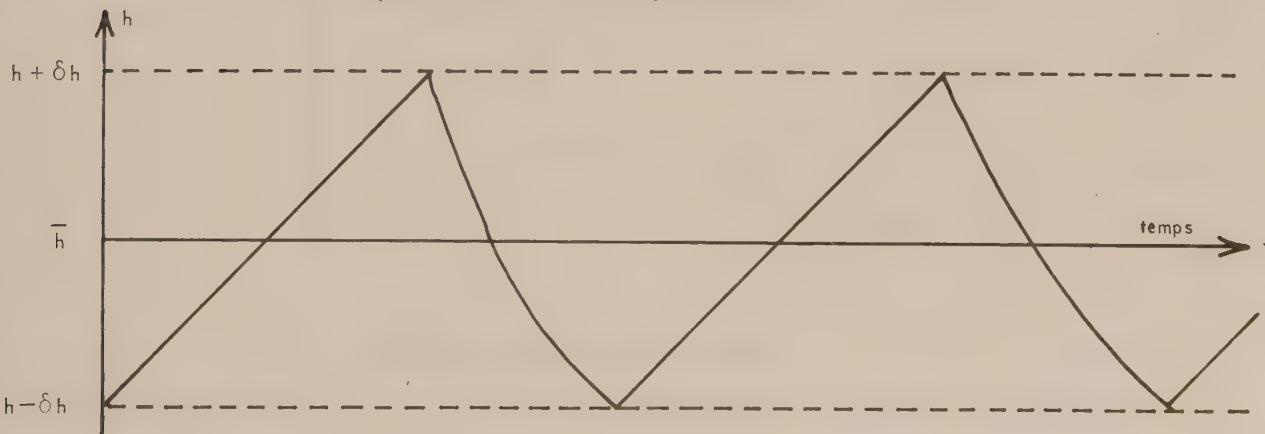
$$A \frac{dh}{dt} + K_h \cdot h = Q_e - K_p \cdot P$$

$$A H(s) + K_h \cdot H(s) = \frac{Q_e - K_p P}{s} \quad \text{avec } H(s) = \mathcal{L}\{h(t)\} \text{ (transformée de Laplace)}$$

$$H(s) = \frac{Q_e - K_p P}{s(A + K_h)} \implies h(t) = \frac{Q_e - K_p P}{K_h} + \mu e^{-\frac{K_h}{A} t}$$

La constante d'intégration μ est déterminée par les conditions de raccordement des deux courbes aux seuils haut et bas du relais de régulation.

L'évolution temporelle du niveau du liquide est donc :



1.32 - Réalisation expérimentale d'une régulation et des circuits de sécurité -

Les régulations de niveaux sont fréquentes dans les industries chimiques (chaudière-colonnes de distillation). Cependant, il s'agit toujours de processus de grandes dimensions et les problèmes se posent de façon différente sur une unité pilote. Les capteurs industriels (systèmes à flotteurs - manomètres différentiels - capteurs pneumatiques par perte d'air - ultrasons - variation de capacitance) ne sont pas utilisables pour diverses raisons.

Nous avons pensé à utiliser la variation d'intensité d'un faisceau lumineux à travers le liquide et à exploiter cette variation à l'aide d'une cellule.

Les rayons γ possèdent l'avantage d'être très pénétrants et de permettre la réalisation du réceptacle de condensation en métal. Cependant, la mise en oeuvre est coûteuse.

L'absorption dans le visible des xylènes est suffisante pour permettre, après amplification, de basculer un relais.

Si I_0 est l'intensité incidente, l'intensité à la sortie est exprimée par la loi de Beer-Lambert

$$I = I_0 e^{-K_\lambda \ell}$$

K_λ coefficient d'absorption dépend de la longueur d'onde

ℓ épaisseur du liquide

En l'absence du liquide ($h < \bar{h}$) $I = I_0$

Le contraste est donc $\Delta I = I_0 (1 - e^{-K_\lambda \ell})$

L'étude détaillée du choix des capteurs, des détecteurs et du montage, est donnée dans un rapport interne de laboratoire.

Pour des raisons de sécurité, nous avons conçu deux systèmes compatibles travaillant en parallèle. L'utilisation d'une logique élaborée à partir de deux micro ampèremètres à seuils optiques, permet d'avoir une sécurité complémentaire. Enfin, un relais temporisé évite, en cas de panne générale du système, la fuite de l'hydrogène à l'atmosphère.

NOTATIONS -

EV = électrovanne de commande [(1,0) = (ouverte, fermée)]

Man = relais de commutation automatique-manuel

Va = relais de commutation de EV

Mav = bouton poussoir de marche à vue

CB, CH = cellules basse et haute

$CB_{\min}$, $CH_{\min}$, $CB_{\max}$, $CH_{\max}$ = relais opto électroniques ajustables

VH = voyant signifiant que CH ne fonctionne pas

VB = voyant signifiant que CB ne fonctionne pas

S_1 = relais temporisé

Vman = voyant de fonctionnement manuel

Pour une cellule, nous définissons les trois états 1,2,0 (présence de liquide devant la cellule - absence de liquide - cellule en panne). Nous pouvons alors dresser le tableau de Karnaugh du système

CH \ CB	1	2	0
1	11	12	10
2	(21)	22	20
0	01	02	00

Nous remarquerons que l'état 21 n'est évidemment pas possible.

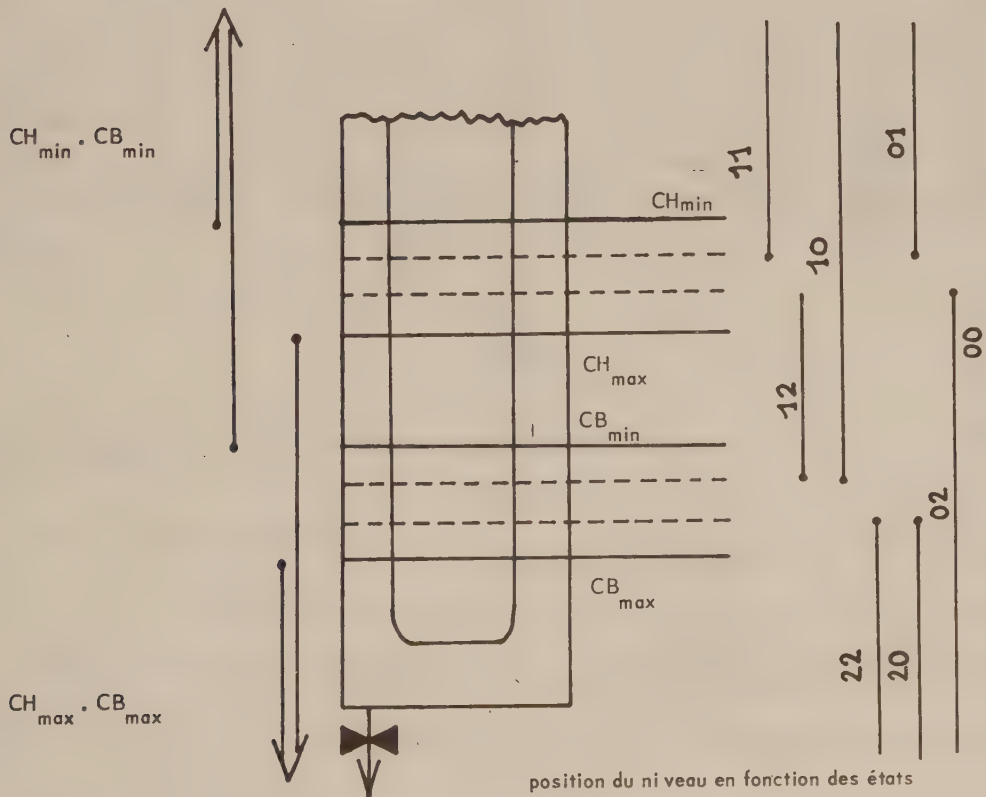
Les divers états possibles sont représentés sur la figure ci-dessous. Et c'est à partir de ces tableaux que nous écrirons les équations logiques des divers éléments :

$$EV = \overline{Man} (Va \cdot \overline{CH_{max}} \cdot \overline{CB_{max}} + CB_{min} \cdot CH_{min}) + Man \cdot Mav$$

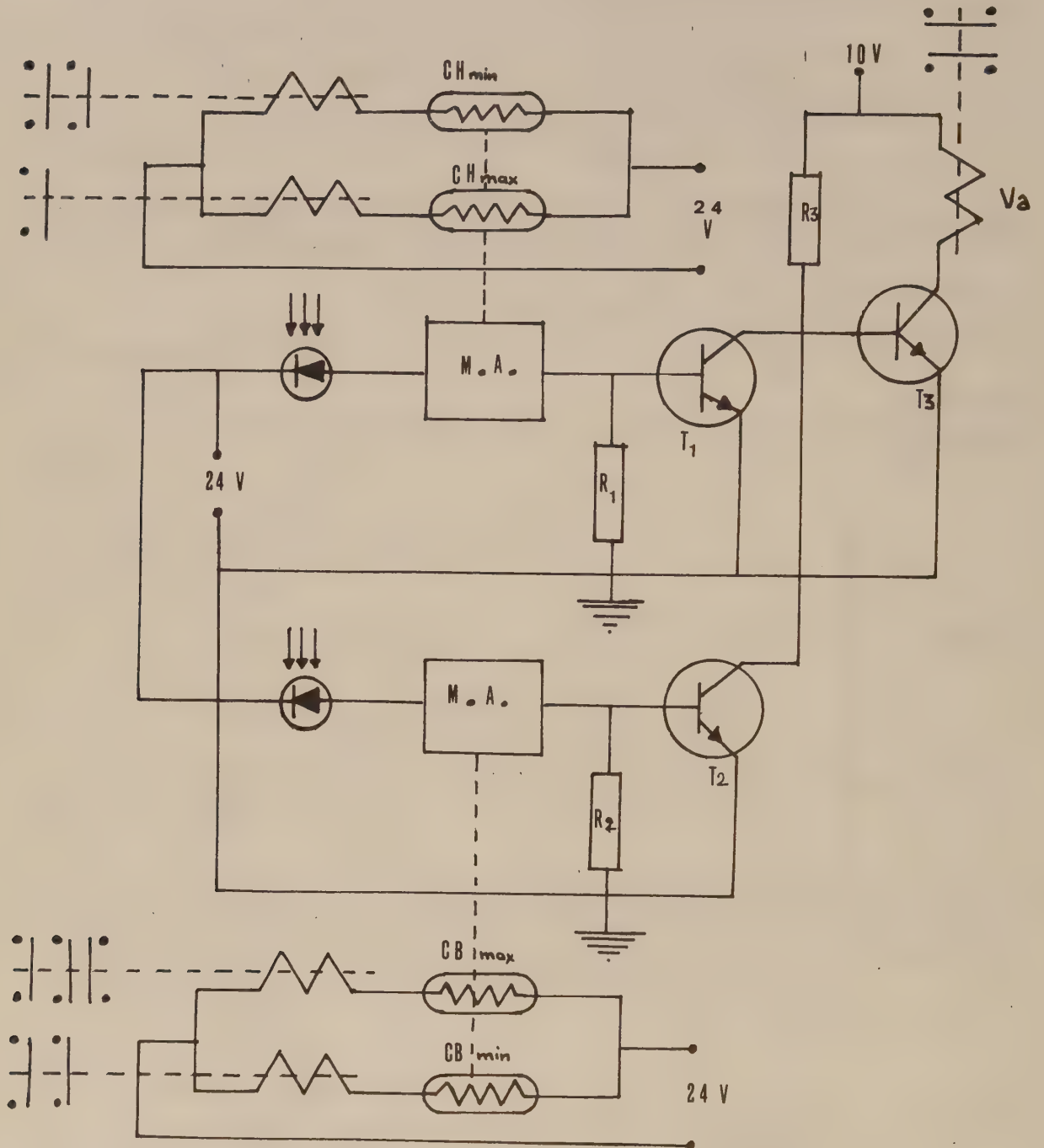
$$Man = Vman = S_1 + CH_{max} \cdot CB_{max}$$

$$VB = CB_{min}$$

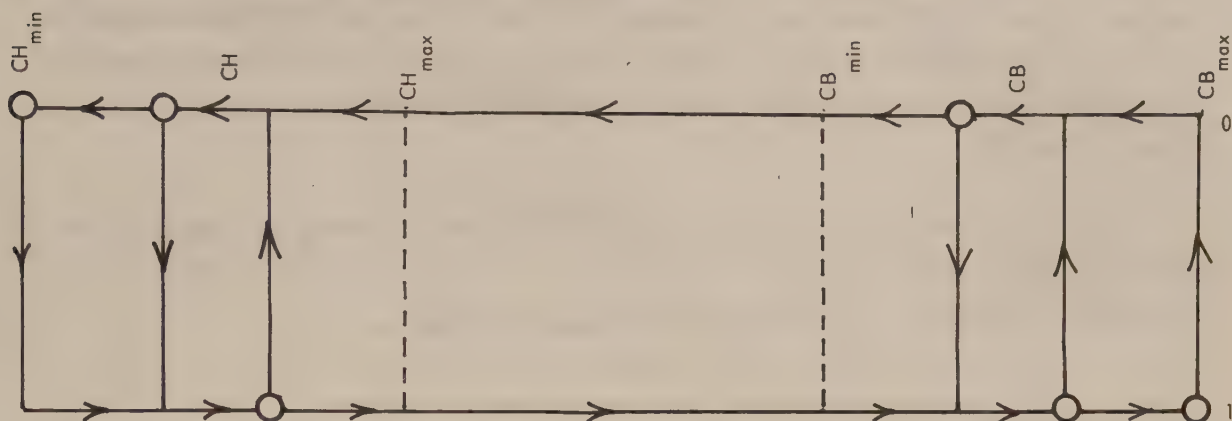
$$VH = CH_{min}$$



Le schéma électronique de principe ci-dessous permet de comprendre comment les différentes opérations sont satisfaites :



Nous pouvons représenter les cycles de commutation de l'électrovanne dans les différents modes. Le sigle 0 indique les points de commutation.



L'analyse du fonctionnement dans le tableau ci-dessous montre que la régulation se fait normalement autour de la cellule haute.

	CH	CH _{min}	CH _{max}	T ₁	CB	CB _{min}	CB _{max}	T ₂	V _a = T ₃ T ₃ = T ₁ · T ₂	EV	Evolution du niveau
CH _{min}	1	1	0	0	1	1	0	0	1	1*	↓
CH	1	0	0	0	1	1	0	0	1	1	↓
CH _{max}	2	0	0	1	1	1	0	0	0	0	↑
CB _{min}	2	0	1	1	1	1	0	0	0	0	↑
CB	2	0	1	1	1	0	0	0	0	0	↑
CB _{max}	2	0	1	1	2	0	0	1	0	0	↑
	2	0	1	1	2	0	1	1	0	0*	↑

* fonctionnement en marche manuelle.

1.4 - REGULATION DU RAPPORT MOLAIRE H₂/HC ou ρ -

1.4.1 - Mesure en continu de ρ -

La mesure en continu d'un débit gazeux sous pression et température variables, est un problème très classique dans les industries chimiques et qui, cependant, n'a pas reçu de solution. Ce problème se complique lorsqu'il s'agit de déterminer un taux de recyclage et, lorsque, de surcroît, il s'agit d'une installation pilote à faible débit. Les débitmètres, à transmission de pression différentielle, les rotamètres, ne sont pas utilisables à cause de la variation de pression et du régime pulsatoire du débit.

Une solution récente a été proposée par une Société d'Etudes qui a réalisé un micro-débitmètre thermique utilisant comme détecteur un catharomètre. La mesure porte donc sur un débit enthalpique (débit molaire × chaleur molaire) et, par la même, ne peut s'appliquer qu'à des fluides rigoureusement purs et non aux mélanges gazeux que nous trouvons dans les recyclages des unités pétrochimiques.

L'équipe de recherche sur le reforming catalytique de Toulouse a mis au point une mesure numérique discontinue par compteur à gaz placé dans une enceinte sous pression [2]. La méthode est précise, mais discontinue, et sa mise en oeuvre est complexe. Nous proposons une solution particulièrement simple, facile à monter et donnant le taux de recyclage en continu. La méthode permet la mesure de débit gazeux, taux de recyclage, et l'idée peut être adaptée à tout problème du même type.

Le rapport molaire (H_2/HC) est le rapport des débits molaires de la pompe de recyclage D'_2 et de la pompe de charge D'_1 . Soient :

D_1, M les débit massique et masse molaire moyenne de la charge

D_2, T, P , les débit volumique nominal, température et pression de la pompe de recyclage

V_m, T_0, P_0 , volume molaire normal, température et pression normales.

En supposant le gaz parfait, le débit molaire de la pompe de recyclage est

$$D'_2 = \frac{D_2}{V_m} \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T}$$

Le débit molaire de la pompe de charge est

$$D'_1 = \frac{D_1}{M}$$

En admettant que la pompe de recyclage travaille à la température ambiante, le rapport molaire s'écrit :

$$\rho = \mu \frac{P D_2}{D_1} \text{ avec } \mu = \frac{M T_0}{P_0 V_m T} = \text{Cste}$$

$D_2 = S_2 \times x_2 \times \eta_2$ où S_2 est la section de la membrane, x_2 la course du piston, η_2 la fréquence de pulsation.

De même, pour la pompe de charge, $D_1 = S_1 \times x_1 \times \eta_1$.

$$\text{Par suite } \rho = K \frac{x_2 P}{x_1}$$

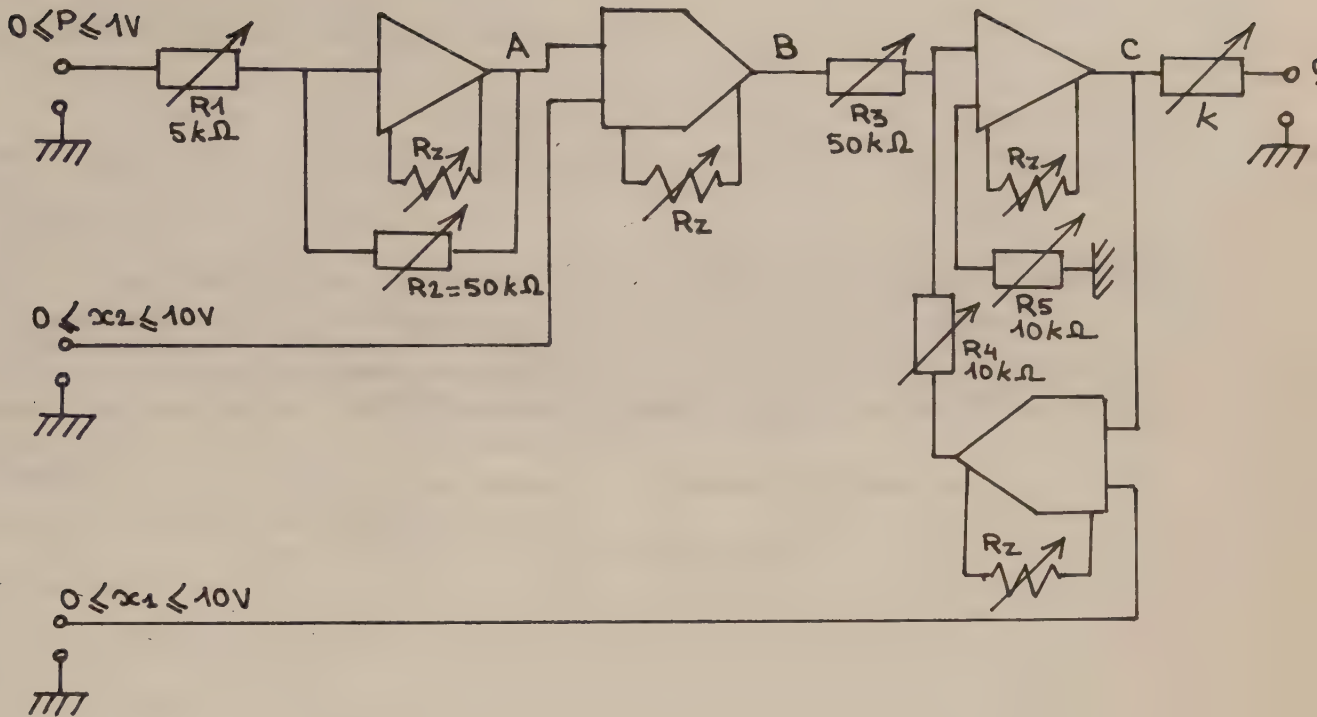
Ainsi la détermination du taux de recyclage se ramène à la mesure en continu de x_1 , x_2 et P et l'application de cette formule simple.

Notre capteur de taux de recyclage comprend donc deux capteurs potentiométriques (x_1 et x_2), un capteur de pression à transformateur différentiel et un petit bloc de calcul analogique local pour élaborer ρ . Le schéma de principe se schématise ainsi. Nous trouvons successivement

$$\text{en A : } P \in [0, 10 \text{ V}] ; \text{ en B : } P x_2 \in [0, 10 \text{ V}] ; \text{ en C : } \frac{P x_2}{x_1} \in [0, 10 \text{ V}] ; \text{ en S : } \rho = \frac{K P x_2}{x_1}$$

REMARQUE : π ou P représentent la pression.

.....



I.42 - Régulation de ρ -

Les perturbations sur ρ sont π et ω qui sont mesurables et la réaction chimique (production d'hydrogène et source interne de pression). Nous utiliserons x_2 comme grandeur de commande. Nous sommes dès lors ramenés à un problème classique d'asservissement de position sur lequel nous n'insisterons pas. Nous retrouvons sur les schémas de principe suivants, les divers circuits de marche manuelle - marche automatique - détecteur d'écart - butées de sécurité par millivoltmètres à seuil optique.

Par exemple, si la bobine de AR est excitée par la commande manuelle, ou par le détecteur d'écart, nous avons les états suivants pour les contacts :

$AR_3 = AR_4 = 1$ ce qui commande la marche arrière
 $AR_1 = 1$ ce qui mémorise l'ordre donné en manuel
 $AR_2 = 0$ ce qui exclut toute possibilité de fausse manoeuvre

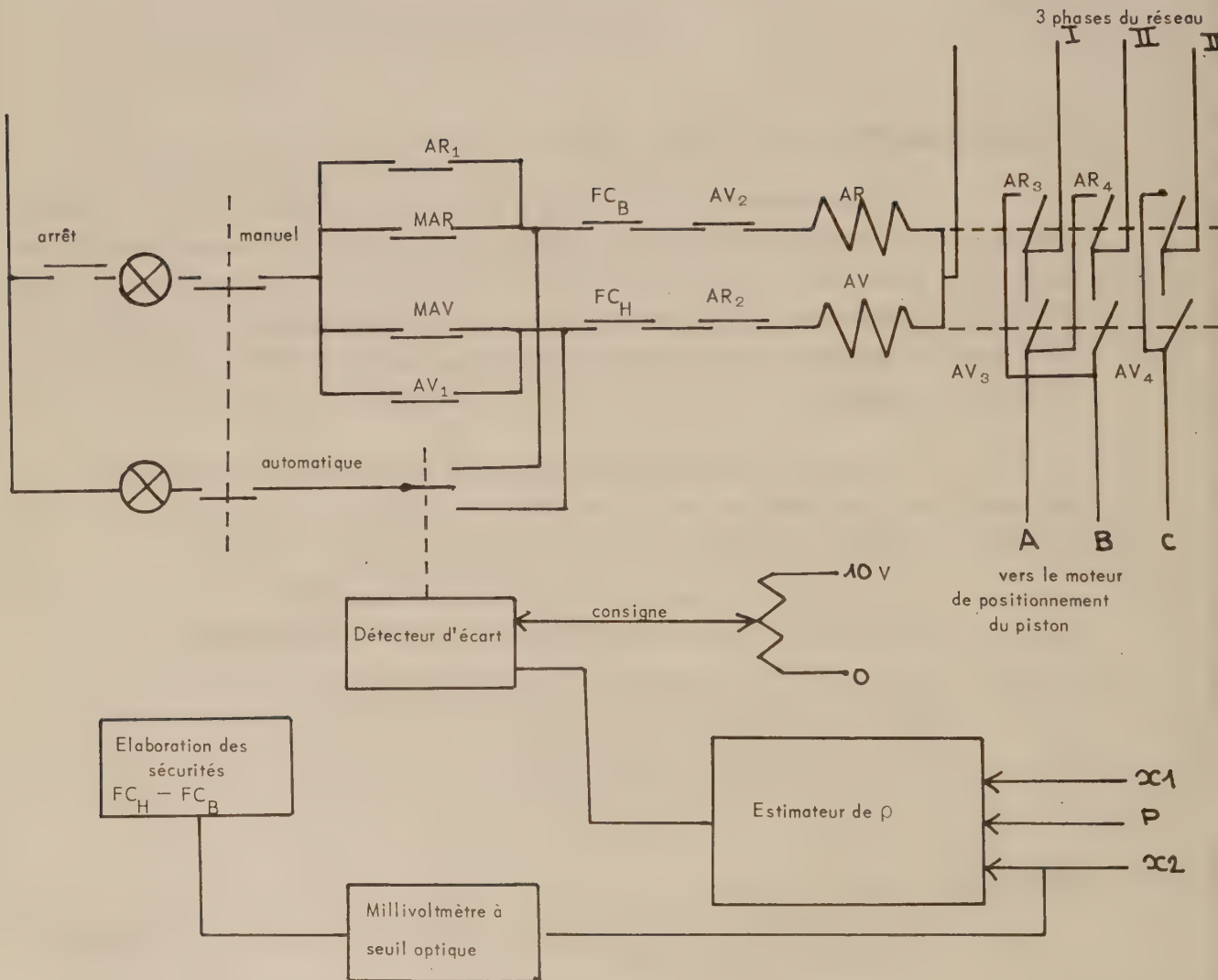
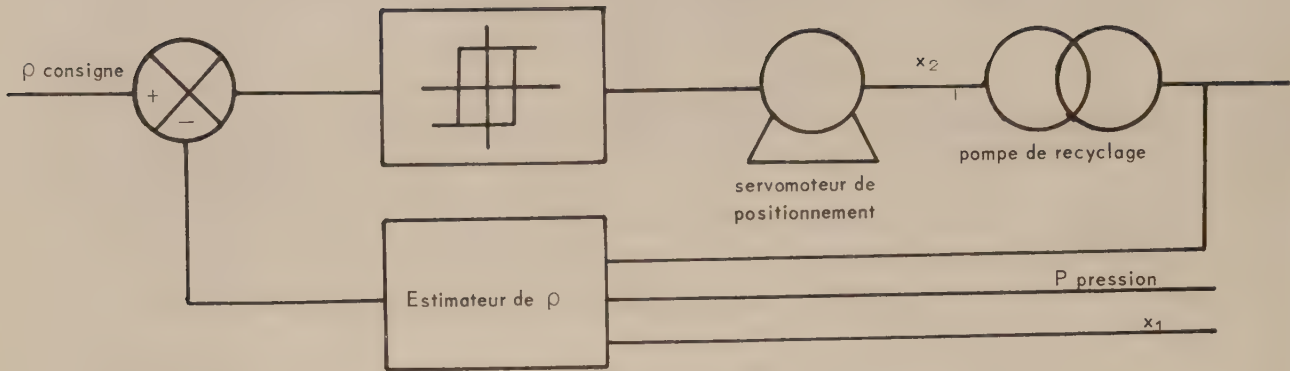
La matrice logique d'inversion de phase s'écrit donc :

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c}
 A & & AV_3 & AR_3 & 0 & I \\
 B & = & AR_4 & AV_4 & 0 & II \\
 C & & 0 & 0 & 1 & III
 \end{array}$$

REMARQUE - Nous pouvons observer que cette méthode utilisée pour inverser le sens de rotation d'un servomoteur triphasé est directement utilisable pour inverser le sens de rotation d'un moteur à courant continu.

L'équation $(III = C \quad \forall \quad AR, AV)$ permet de n'utiliser que

$$\begin{array}{c|c|c|c|c|c}
 A & & AV_3 & AR_3 & & I \\
 B & = & AR_4 & AV_4 & & II
 \end{array}
 \quad \text{dans le cas d'un moteur à courant continu.}$$



1.5 - CONTROLE DE LA VITESSE SPATIALE ω -

La grandeur $V/H/V$ ou vitesse spatiale ω est le rapport du débit volumique de charge traitée au volume de catalyseur. En anglais, cette grandeur est notée LHSV (liquide hourly space velocity), ω s'exprime en heure⁻¹.

Nous retrouvons à nouveau la difficulté liée à l'absence de capteurs pour unité pilote. Les débitmètres liquide classiques (venturi-manomètre différentiel - débitmètre thermique) ne permettent pas d'effectuer de mesures dans la gamme des très faibles débits (de l'ordre de 0,5 litres/heure) et en régime pulsatoire. Nous utiliserons alors la même idée qui a donné satisfaction pour les gaz

$$\omega = \frac{D_1}{V_c} = \frac{v S_1 x_1 \eta_1}{V_c}$$

V_c = volume du catalyseur

S_1 = section de la membrane

x_1 = course du piston

η_1 = fréquence de pulsation de la pompe

Si nous regardons le diagramme des interactions, nous observons que la seule perturbation sur ω est π . De plus, dans le cas d'une pompe doseuse à piston, S_1 et η_1 sont constants et la perturbation porte sur v (π). Nous avons établi expérimentalement que v variait peu :

$$v = 0,0390 - 0,0005 \pi$$

Cette relation qui simplifie le problème ne serait plus valable pour une pompe centrifuge. Ici, nous pouvons écrire sans erreur appréciable :

$$\omega = K x_1 \text{ avec } K = \text{Cste}$$

La perturbation étant faible, nous avons une télécommande en boucle fermée et non une chaîne de régulation. Le contrôle de ω a été ramené à un asservissement de position du piston. La difficulté technologique est due au fait que l'organe de réglage est en mouvement de translation ($f = 80$ pulsations minute). Nous avons pu résoudre cette difficulté en utilisant un servomoteur continu à circuit imprimé particulièrement léger et peu encombrant et qui peut, avec un engrenage adéquat, contrôler x_1 et suivre le mouvement de balancement de l'organe réglant.

1.6 - CONTROLE PAR VOIE ANALOGIQUE DU PROFIL THERMIQUE DU REACTEUR -

1.61 - Aspects technologiques de l'interface processus thermique calculateur -

Le réacteur chimique se présente sous la forme d'un tube de 2,20 m de longueur. Le chauffage est réparti en six zones de 2500 w, soit une puissance totale de 15000 w. Il est assuré par six résistances thermocoax alors que le refroidissement se fait par circulation d'air sous pression dans six cavités cylindriques; six thermocouples chromel-alumel captent la température, et après compensation de soudure froide et amplification, trois signaux sont transmis au

calculateur analogique situé à 50 m. Chaque commande agit sur deux zones (les résistances sont groupées deux à deux en série) par l'intermédiaire d'un actionneur constitué d'un groupe électronique à thyristors.

La figure 1 représente le schéma global de la régulation d'une zone de chauffage. Précisons que dans la chaîne, deux amplifications sont nécessaires, la première amplification en tension a lieu à la sortie de la boîte de compensation de soudure froide pour ajuster l'étendue de mesure du thermocouple (de 0 à 21 mV pour une température variant de 0 à 500°C) à l'unité machine du calculateur, soit 0-10 V. La deuxième amplification en courant a lieu dans la chaîne de commande pour fournir la puissance nécessaire à l'amorçage des groupes à thyristors.

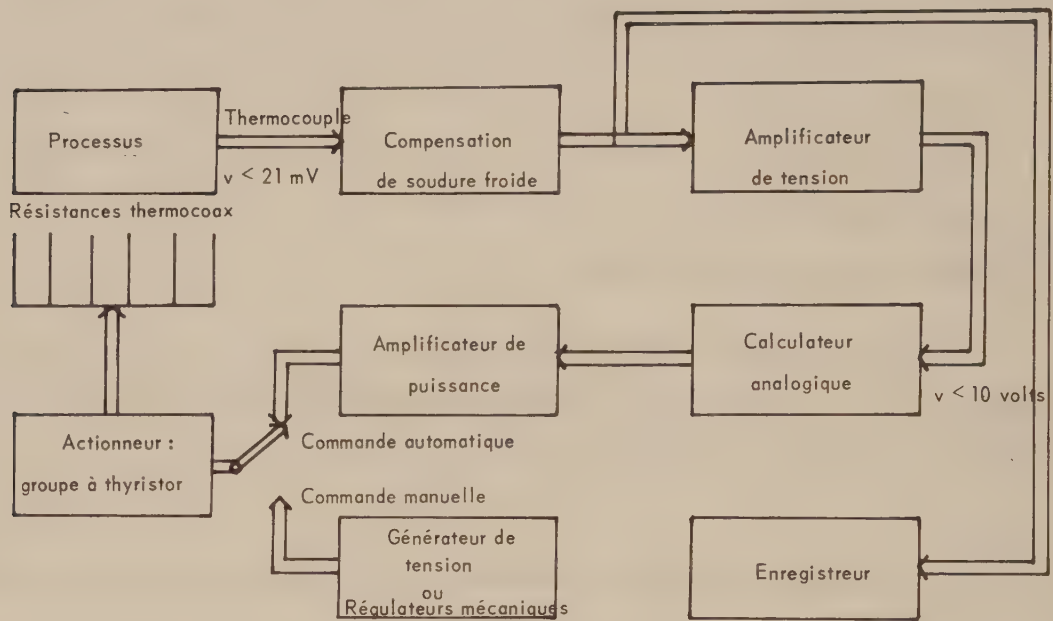


Figure 1

L'actionneur mécanique est constitué par un moteur qui tourne à la vitesse de un tour à la minute entraînant une came qui ferme le circuit de chauffage lors du contact avec une lame métallique. Le positionnement de cette lame par rapport à la came permet de varier la puissance de 0 à 100 % en réglant ainsi le temps de chauffe sur un tour.

Le régulateur mécanique et le groupe de thyristors sont branchés en série avec une résistance Z (figure 2).

Précisons que lors du fonctionnement manuel (à partir des régulateurs mécaniques), les thyristors jouent le rôle d'interrupteurs (ils sont amorcés à partir d'une batterie d'accumulateurs 12 V par l'intermédiaire d'un pont diviseur potentiométrique) et, au contraire, lors du fonctionnement automatique, à partir du calculateur, les régulateurs numériques sont bloqués sur position marche. Cette manoeuvre n'est possible que si la commande de leur propre moteur est indépendante.

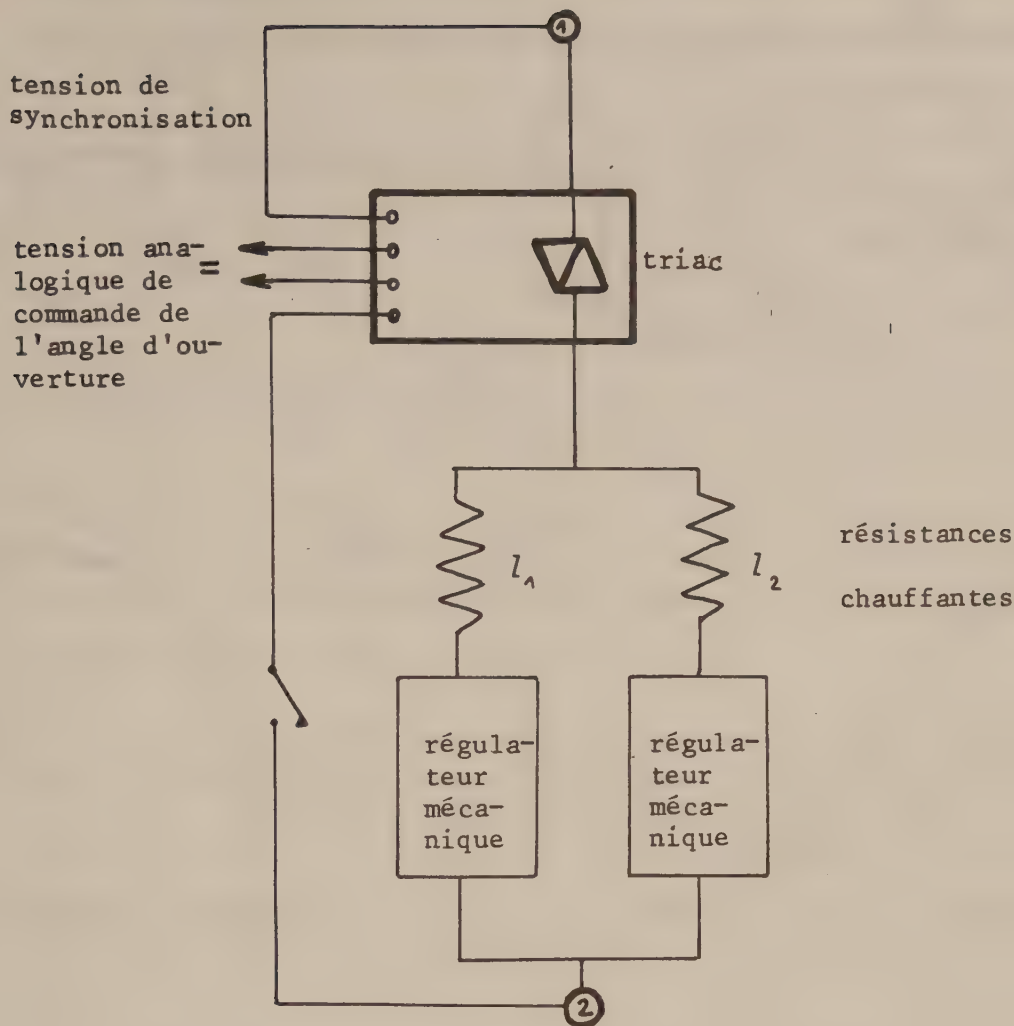


Figure 2

Nous indiquons enfin le principe de fonctionnement d'un groupe thyristor. Il s'agit d'une commande par angle d'ouverture.

Un transformateur d'impulsion est alimenté d'une part, par une tension alternative en phase avec la tension d'alimentation v ; d'autre part, par une tension analogique qui est la commande u , les impulsions attaquant la gâchette du thyristor à un instant bien déterminé (l'angle d'amorçage est α). L'angle de conduction $\beta = \pi - \alpha$ correspond au temps pendant lequel le courant passe dans la résistance (figure 3). La puissance dissipée dans la charge R est donnée par l'expression :

$$P(\alpha) = \frac{V^2}{2\pi R} \left[\pi - \alpha + \frac{\sin 2\alpha}{2} \right]$$

où R est déterminée en admettant que pour $\alpha = 0$, la puissance est 2500 W. Nous avons alors $R = 19,4 \Omega$.

La figure 4 montre la courbe $P(\alpha)$ obtenue théoriquement et la courbe $u(\alpha)$ obtenue expérimentalement. Ceci permet d'obtenir graphiquement la correspondance $P(u)$.

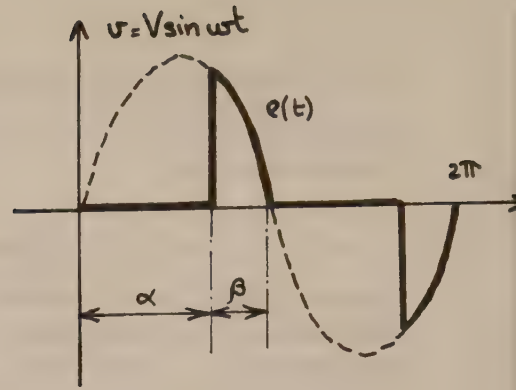
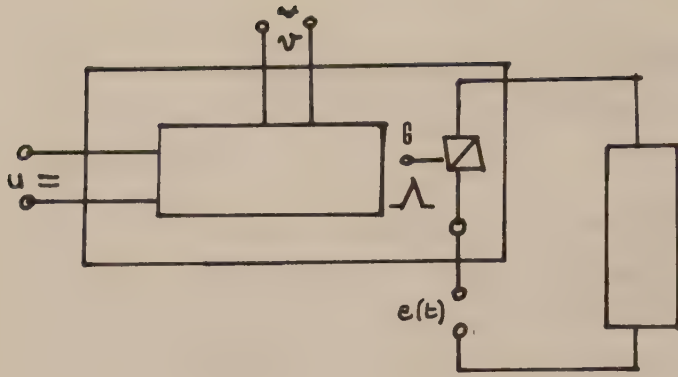


Figure 3

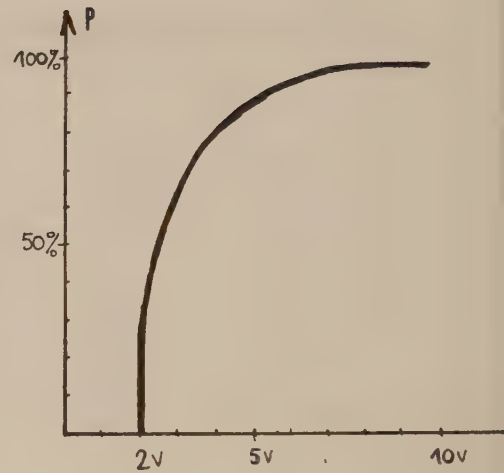
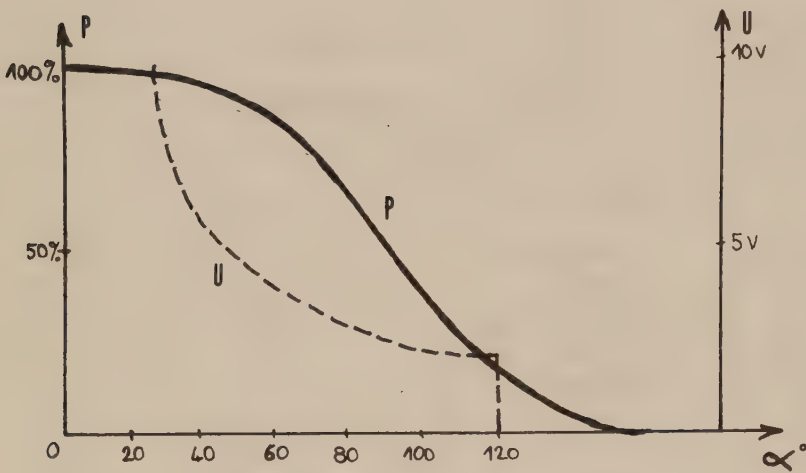
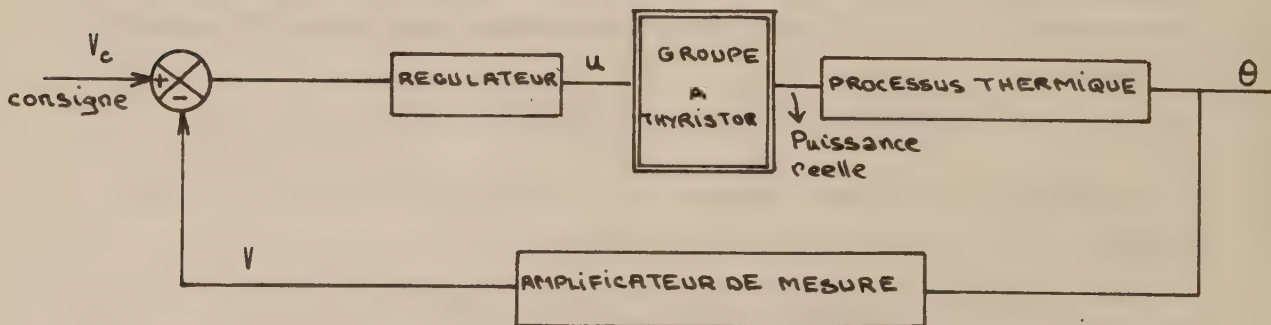


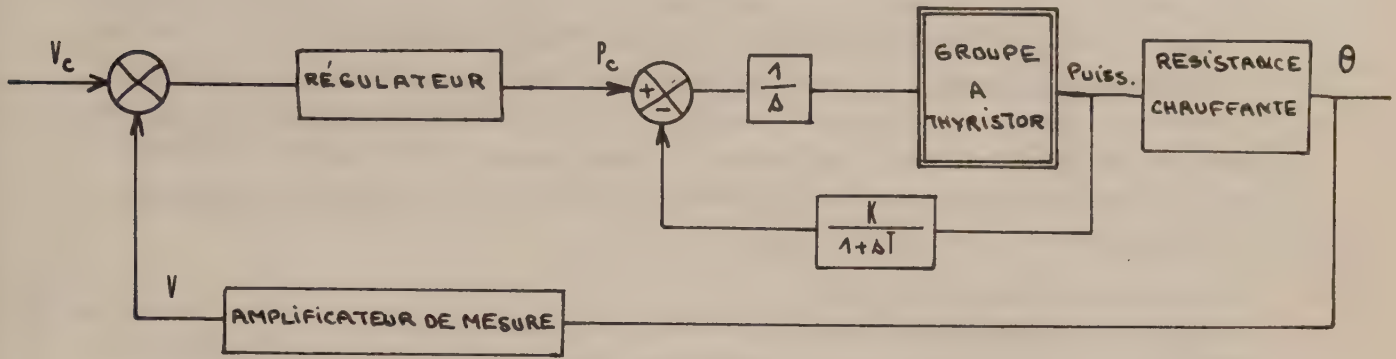
Figure 4

Pour une tension de commande inférieure à 2 volts, la puissance demeure nulle, le thyristor étant désamorçé, puis la courbe croît très rapidement et à 5 volts, plus de 90 % de la puissance est fournie. Cette caractéristique des actionneurs thyristors présente l'inconvénient d'introduire une forte non linéarité dans le processus. Nous proposons ci-dessous une régulation locale en puissance pour linéariser le système.

Principe - Le thyristor est employé comme actionneur dans la chaîne de régulation de température du réacteur chimique selon le schéma.



Nous réalisons un asservissement en puissance de l'actionneur, ce qui signifie que le régulateur de température ne commande plus la tension analogique u d'attaque du groupe à thyristors, mais la tension de consigne du régulateur en puissance comme le montre la figure ci-dessous.



Réalisation pratique : La figure suivante représente le montage analogique adopté, la tension v est proportionnelle à V tension effectivement appliquée à la résistance chauffante, un multiplieur permet d'avoir v^2 qui est l'image de la puissance fournie au réacteur, cette tension est filtrée par la constante de temps $\frac{1}{1+sT}$ au niveau de l'intégrateur 01.

L'amplificateur opérationnel 02 est un détecteur d'écart, et l'intégrateur 03 assure le rôle d'un régulateur intégral ayant pour but de maintenir un écart constamment nul.

La valeur du gain K de la boucle dépend du rapport de transformation, ce gain est calculé en supposant qu'à la tension analogique maximale u correspond le maximum de puissance représenté par la tension P sur le schéma (ces deux tensions dans notre cas sont les tensions de référence du calculateur analogique, à savoir 10 V)

ce qui nous a permis pour un transformateur 220 V - 6 V, d'adopter la valeur $K = 6$; la constante de temps T est choisie pour que le système réponde avec un dépassement et des oscillations les plus faibles possibles, la valeur $T=2mn$ nous a semblé raisonnable, elle n'altère nullement la réponse en température de la chaîne de régulation globale, celle-ci possédant des constantes de temps de l'ordre d'une heure 1/2

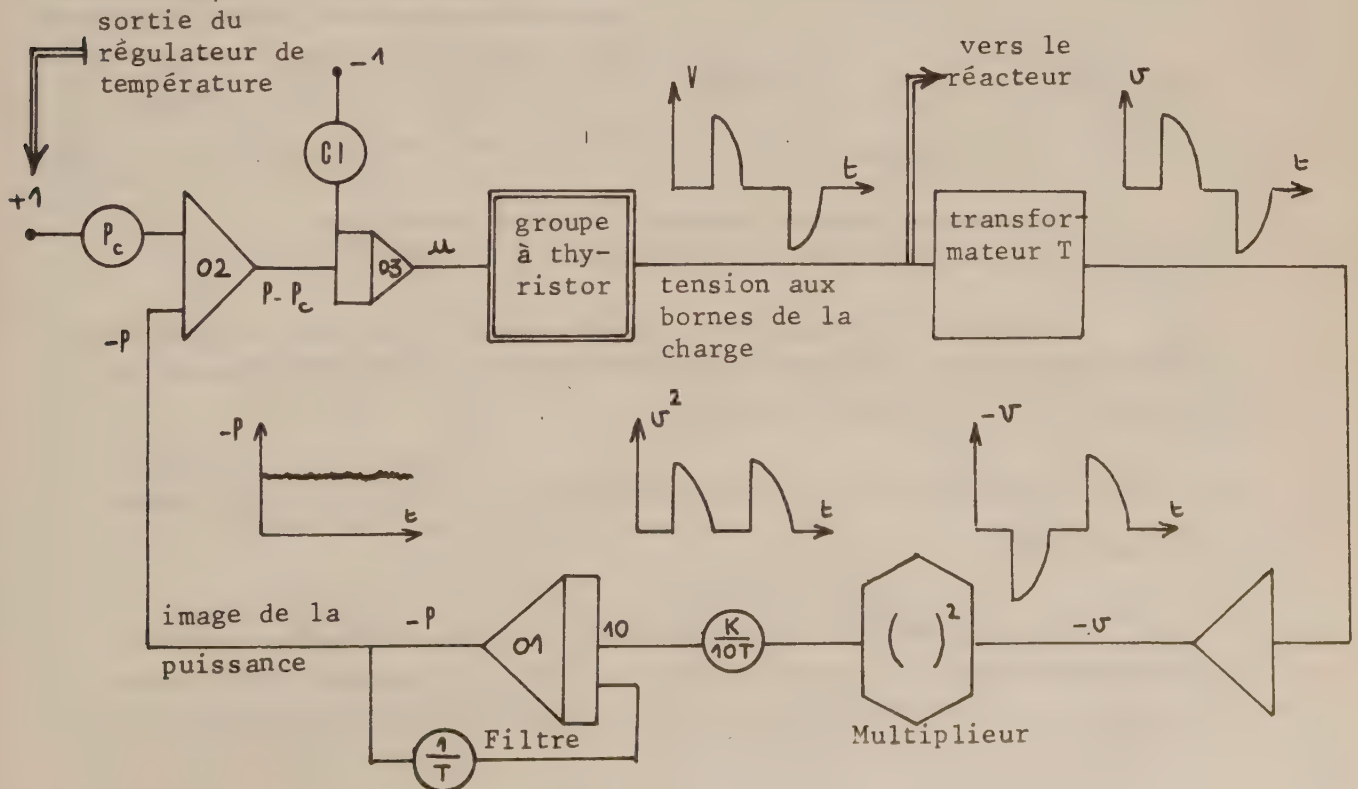


Schéma analogique de la linéarisation

1.62 - Modèle mathématique du processus thermique -

Nous recherchons une représentation mathématique ou modèle du réacteur qui se comporte de manière analogue au processus quand il est soumis aux mêmes entrées. Ce modèle dépend en général de la complexité du processus, des moyens de calcul dont on dispose et du type de commande que l'on désire appliquer. Et comme toujours, on est souvent amené à réaliser un compromis entre la représentativité du modèle (comportement aussi voisin que possible de celui du système) et sa simplicité (utilisation pour la commande).

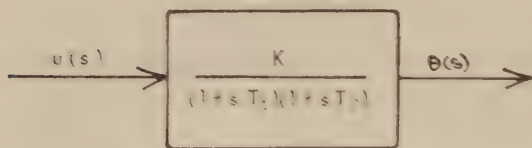
La première démarche à effectuer est un choix entre un modèle de connaissance ou un modèle de représentation du processus. Le modèle de connaissance prétend représenter la totalité du fonctionnement interne du système physique, il demande la mise en équation totale du processus.

De tels modèles sont réalisables dans des cas simples où les équations sont bien connues et les perturbations extérieures sont faibles (systèmes mécaniques, électromécaniques, aéronautiques). Mais dans la plupart des cas et plus précisément dans l'industrie chimique, la mise en équation du comportement interne du système s'avère très délicate.

Le modèle sera donc un modèle de représentation, c'est-à-dire qu'il représentera le comportement dynamique du système vu de l'extérieur (boîte noire) et c'est cette forme que nous avons choisie.

En ce qui concerne la structure du modèle, nous utiliserons la représentation en fonction de transfert, notamment pour l'identification graphique, ou un modèle d'état équivalent (discret ou continu) pour l'identification numérique.

1.621 - Identification graphique -



Nous partons de fonction de transfert de la forme ci-contre. La sortie étant la température $\theta(t)$ au centre d'une zone ; l'entrée : la commande analogique $u(t)$.

$u(t)$ = tension analogique représentant la puissance de consigne.

$\theta(t)$ = température de la zone correspondante du réacteur.

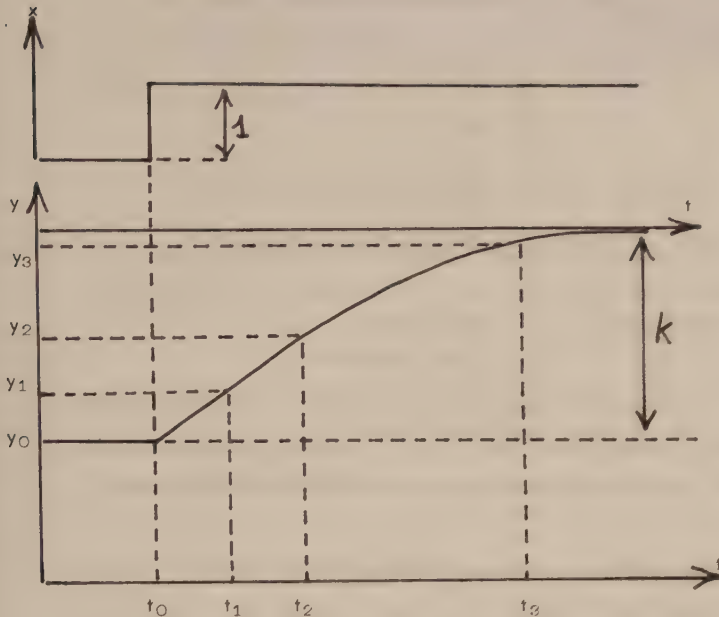
Ce choix se justifie a posteriori à l'aide des essais. La forme que nous avons choisie pour les fonctions de transfert, exclut une des méthodes d'identification la plus connue et la plus ancienne, qui est la méthode de Strejc [3] .

Cette méthode recherche une fonction de transfert de la forme $K \frac{e^{-s\tau}}{(1+sT)^n}$ à partir de la réponse à un échelon du système.

Certains auteurs [4] , [5] , s'accordent, et nous l'avons explicitement vérifié, que cette méthode présente de nombreux inconvénients : elle est très sensible aux conditions de l'expérience (erreur de zéro et de bruit) ; elle n'utilise l'information qu'en certains points de la

réponse (point d'inflexion) et néglige les autres points de l'échelon, elle peut donner pour résultat un modèle irréalisable si n n'est pas entier, ou tout au moins un modèle très difficile à mettre en oeuvre si $n > 1$, enfin l'approximation par Strejc ne donne des résultats probants que dans la mesure où les constantes de temps sont numériquement voisines, ce qui limite l'intérêt de la méthode et ne s'applique pas à notre cas.

a) La méthode de Hoerner [6] -



Bien qu'exclusivement réservée à l'identification des processus du second ordre, elle présente le double avantage d'être d'un emploi très aisé d'une part, mais surtout de pouvoir s'adapter moyennant le tracé de quelques courbes, à n'importe quel cas particulier, d'où augmentation de la précision.

Rappelons que la réponse temporelle à un échelon d'une fonction de transfert de la forme

$$\frac{y(s)}{x(s)} = \frac{K}{(1 + sT_1)(1 + sT_2)}$$

$$\text{est : } y(t) - y(t_0) = K \left[1 + \frac{T_1}{T_2 - T_1} \exp\left(-\frac{t - t_0}{T_1}\right) - \frac{T_2}{T_2 - T_1} \exp\left(-\frac{t - t_0}{T_2}\right) \right]$$

Il est possible de la représenter autrement en faisant apparaître les quantités sans dimensions :

$$\frac{t - t_0}{T_1} = k_1 \text{ et } \frac{t - t_0}{T_2} = k_2$$

$$\text{alors } \frac{T_2}{T_1} = \frac{k_1}{k_2} \text{ et, par suite :}$$

$$y - y_0 = \frac{K}{\frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2}} \left[\frac{1}{k_1} (1 - \exp(-k_1)) - \frac{1}{k_2} (1 - \exp(-k_2)) \right]$$

Si on choisit sur la courbe expérimentale 3 points t_1, t_2, t_3 , tels que par exemple

$$t_2 - t_0 = 2(t_1 - t_0) \text{ et } t_3 - t_0 = 5(t_1 - t_0) \quad (1)$$

$$\text{et si on pose } k_1 = (t_1 - t_0)/T_1 \text{ et } k_2 = (t_1 - t_0)/T_2 \quad (2)$$

on définit alors les quantités sans dimensions :

$$S_1 = \frac{y_1 - y_0}{y_2 - y_0} = \frac{(1/k_2) [1 - e^{-k_2}] - (1/k_1) [1 - e^{-k_1}]}{(1/k_2) [1 - e^{-2k_2}] - (1/k_1) [1 - e^{-2k_1}]} \quad (3)$$

$$S_2 = \frac{y_1 - y_0}{y_3 - y_0} = \frac{(1/k_2) [1 - e^{-k_2}] - (1/k_1) [1 - e^{-k_1}]}{(1/k_2) [1 - e^{-5k_2}] - (1/k_1) [1 - e^{-5k_1}]} \quad (4)$$

Il suffit alors de faire un balayage pour k_1 et k_2 et représenter S_1 et S_2 conformément à la figure 5.

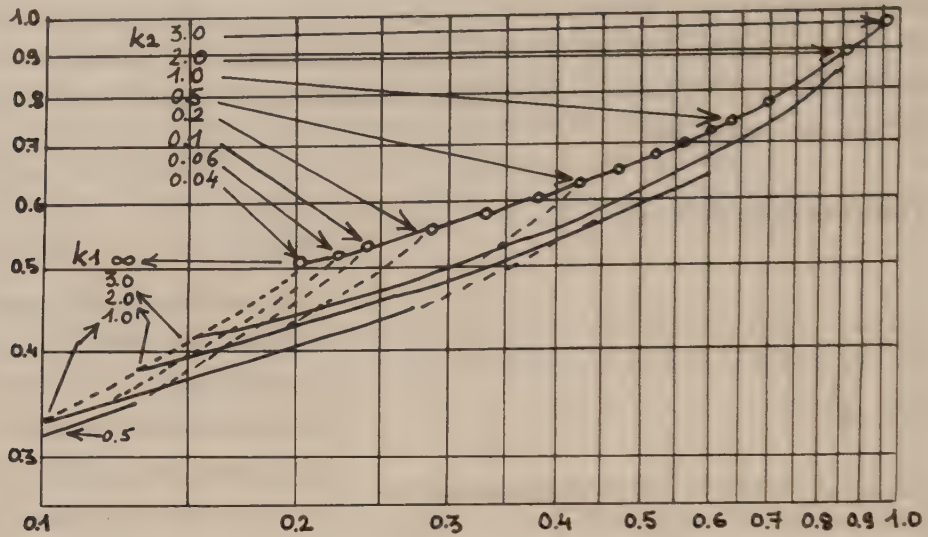


Figure 5 - Estimation des constantes de temps T_1 et T_2 du système -

Nous reproduisons ci-contre un des graphiques fourni par l'auteur qui couvre pratiquement toutes les valeurs admissibles pour k_1 et k_2 (donc pour T_1 et T_2), mais qui, du point de vue utilisation, s'avère très peu précis. La procédure que nous proposons est alors la suivante :

on relève sur la courbe expérimentale t_1, t_2, t_3 obéissant à la relation (1), on calcule S_1 et S_2 par $S_1 = \frac{y_1 - y_0}{y_2 - y_0}$ et $S_2 = \frac{y_1 - y_0}{y_3 - y_0}$, puis à l'aide du graphique 5, on détermine des valeurs approximatives de k_1 et de k_2 , enfin on trace tout un réseau de caractéristiques (suivant les formules (3) et (4) autour de ces valeurs approchées de k_1 et k_2 . Une connaissance plus précise de ces constantes nous fournit T_1 et T_2 par la formule (2).

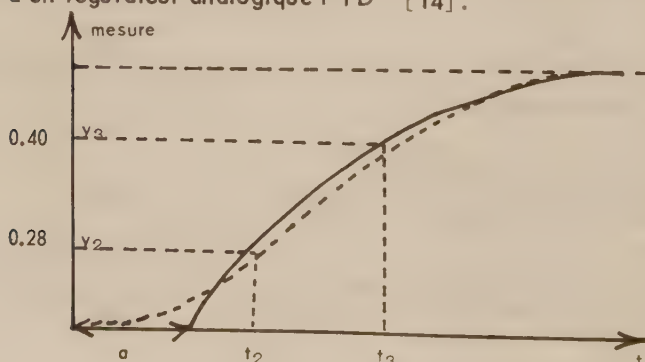
Cette procédure nous a permis, après plusieurs essais, de retenir une valeur moyenne pour le couple T_1, T_2 , et qui est

$$T_1 = 10 \text{ minutes}$$

$$T_2 = 150 \text{ «}$$

b) La méthode de Broïda [7] -

Nous avons retenu cette méthode, non pour son résultat, mais surtout parce qu'elle va constituer le point de départ d'un développement qui aboutira à la détermination des actions d'un régulateur analogique PID [14].



Broïda propose une représentation en fonction du transfert de la forme :

$$G(s) = \frac{G e^{-sa}}{1 + \theta s}$$

G étant le gain statique du procédé, θ est une constante de temps réelle ou fictive, a est un temps mort réel ou fictif.

Pour déterminer a et θ , on enregistre la réponse expérimentale à un échelon de 10 % à l'entrée, il suffit de relever les temps t_2 et t_3 à des ordonnées fixes 0,28 et 0,40 du gain.

Les correspondances fictives sont :

$$\begin{aligned} a &\neq 2,8 t_2 - 1,8 t_3 \\ \theta &\neq 5,5 (t_3 - t_2) \end{aligned} \quad (5)$$

Notons sans expliciter les calculs que les valeurs 0,28 et 0,40 sont choisies de telle sorte que y_2 et y_3 se trouvent forcément de part et d'autre du point d'inflexion de toutes fonctions de transfert d'ordre < 6 , et que, d'autre part, le système (5) est obtenu par la résolution du système

$$\begin{aligned} y_2 = 0,28 &= 1 - \exp(-(t_2 - a)/\theta) \\ y_3 = 0,40 &= 1 - \exp[-(t_3 - a)/\theta] \end{aligned}$$

Ce dernier système est obtenu en supposant que le processus est effectivement du premier ordre avec un retard a et une constante de temps θ ainsi qu'un gain unitaire.

$$\begin{aligned} \text{Les résultats trouvés sont } a &= 6 \text{ mn} \\ \theta &= 165 \text{ mn.} \end{aligned}$$

1.622 - Identification numérique -

Si la théorie des servomécanismes nous a familiarisés avec la représentation par fonction de transfert (ou matrice de transfert) qui se prête particulièrement bien à l'interprétation physique des phénomènes, il n'en demeure pas moins que pratiquement toutes les théories de l'optimisation sont basées sur la représentation d'état. Il a donc semblé utile d'essayer de trouver un modèle d'état qui représente au mieux le processus, et d'en déduire les constantes de temps, puisque la présente étude a pour rôle justement de bâtir les coefficients des régulateurs analogiques.

Il est remarquable de constater que les deux méthodes d'identification numériques que nous allons exposer, bien que foncièrement différentes aussi bien dans leur principe que dans leur mise en œuvre, nous ont fourni des résultats particulièrement concordants.

A) Identification par programmation non linéaire [8] -

Le modèle de départ est encore la fonction de transfert

$$\frac{T(s)}{U(s)} = \frac{k}{(1 + s T_1)(1 + s T_2)}$$

soit, sous forme différentielle

$$T_1 T_2 \frac{d^2 T}{dt^2} + (T_1 + T_2) \frac{dT}{dt} + T = k U$$

Nous posons $x_1 = kU - T$

$$x_2 = \frac{dT}{dt}$$

ce qui donne le modèle d'état

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -\frac{T_1 + T_2}{T_1 T_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

Notre objectif est alors l'identification de la matrice A dans cette représentation $\dot{\underline{x}} = A \underline{x}$. La solution de ce système différentiel linéaire s'écrit :

$$\underline{x}(t) = e^{A(t-t_0)} \underline{x}(t_0)$$

où la matrice de transition e^{At} se calcule par son développement limité

$$e^{At} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(At)^n}{n!}$$

un test sur la valeur numérique du dernier terme permet d'arrêter le développement limité à un ordre raisonnable.

Pour éviter un grand nombre de calculs de la matrice exponentielle, nous utilisons les propriétés de la matrice de transition pour trouver la solution $\underline{X}(t)$ par récurrence

$$\underline{X}(t_0 + \delta t) = [e^{A \delta t}] \underline{X}(t_0)$$

$$\underline{X}(t_0 + 2 \delta t) = [e^{A \delta t}] \underline{X}(t_0 + \delta t)$$

Toutefois, pour des raisons de stabilité, il faut que δt soit suffisamment petit pour que les valeurs propres de la matrice $e^{A \delta t}$ soient < 1 en module [9].

De plus, en pratique, δt est choisi comme le PGCD des intervalles de temps expérimentaux. Le critère d'optimalité retenu est celui des moindres carrés relatifs, qui se traduit par la minimisation de la fonction d'écart :

$$\psi(\underline{\theta}) = \sum_{i=1}^m \sum_{k=0}^p \left[\frac{x_i(\underline{\theta}, t_k) - \hat{x}_i(t_k)}{\hat{x}_i(t_k)} \right]^2 \text{ si } \hat{x}_i(t_k) \neq 0$$

expression dans laquelle $\underline{\theta}$ représente le vecteur des paramètres $\underline{\theta} = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \end{bmatrix}$

m est la dimension du vecteur d'état,

p est le nombre de points expérimentaux échantillonnés

$\hat{x}_i(t_k)$ est la valeur expérimentale donnée à $t = t_k$

$x_i(\underline{\theta}, t_k)$ est la valeur calculée pour $\underline{\theta}$ déterminé à l'instant t_k

et $p = \frac{t_f - t_0}{\delta t}$, $t_f - t_0$ est la durée de l'expérience.

La méthode de programmation non linéaire utilisée pour cet exemple est l'algorithme de Hooke et Jeeves.

Nous avons obtenu par identification à partir de 30 valeurs expérimentales en discrétisant l'enregistrement de départ :

$$\underline{\dot{x}} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 0,000051 & -0,0911 \end{bmatrix} \underline{x} \text{ soit } \begin{cases} T_1 = 12 \text{ minutes} \\ T_2 = 167 \text{ minutes} \end{cases}$$

La simulation effectuée à partir de ces valeurs nous a redonné l'échelon de départ de manière satisfaisante.

Précisons toutefois que cette méthode sans le terme de convolution ne nous donne pas le gain k . Nous déterminons k à partir des régimes permanents.

B) Identification par filtrage non linéaire -

L'algorithme que nous allons décrire a été mis au point pour l'identification de la chaîne de tangage d'un avion (type Piaggio). Le principe de la méthode a été conçu au laboratoire d'Automatique de l'E.N.S.M. de Nantes par Ph. de Larminat [10] [11].

Principe -

Nous cherchons à identifier le vecteur $\underline{\theta}^T = [a_0, a_1, b_0, b_1]$ d'une transmittance de la forme

$$\frac{T(s)}{U(s)} = \frac{b_0 + b_1 s}{a_0 + a_1 s + s^2}$$

où $T(s)$ et $U(s)$ sont les transformées de Laplace de la température du réacteur et de la tension analogique de commande des triacs.

Posons comme variable d'état

$$\begin{cases} s y_1(s) = b_0 U(s) - a_0 T(s) \\ y_2(s) = T(s) \end{cases}$$

Nous obtenons, après identification terme à terme, le modèle d'état

$$\begin{bmatrix} \dot{y}_1 \\ \dot{y}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -a_0 \\ 1 & -a_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \end{bmatrix} U(t)$$

$$T = \begin{bmatrix} 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \underline{\dot{y}} &= A(\underline{\theta}) \underline{y} + B(\underline{\theta}) U \\ \text{Soit } T(t) &= [0, 1] \underline{y}(t) \end{aligned}$$

$T(t)$ représente la sortie du processus, le modèle continu est ensuite discrétisé en écrivant que

$$\underline{y}_{k+1} = \underline{y}_k + \tau \underline{\dot{y}}_k + \underline{w}_k$$

l'indice k représente l'instant $t = t_k$, τ est la période d'échantillonnage ; l'originalité du procédé consiste à introduire ce terme $\underline{w}_k$ qui est un terme non aléatoire et qui rend compte de l'influence des dérivées d'ordre supérieur. Dans le cas de l'approximation du premier ordre, il suffit d'imposer à $\underline{w}_k$ d'être nul (ce qui revient à supposer $\dot{\underline{y}}_k$ constant sur l'intervalle considéré $t_k, t_{k+\tau}$) ; dans

le cas contraire, on calcule $\underline{w}_k$ à chaque itération par l'intégration numérique de l'équation.

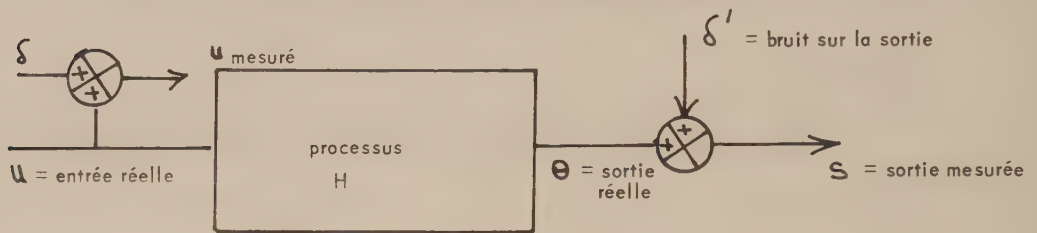
$$\underline{w}_k = y_{k+1} - y_k - \tau \dot{y}_k = y_{k+1} - y_k - \tau f(y_k, t_k)$$

On introduit en dernier lieu le vecteur d'état généralisé $\underline{z}$ défini par

$$\underline{z} = \begin{bmatrix} y \\ \underline{\theta} \\ u \end{bmatrix} \quad \text{soit dans ce cas un vecteur de dimension 7, dont les composantes sont}$$

$$z^1 = y^1, \quad z^2 = y^2, \quad z^3 = a_0, \quad z^4 = a_1, \quad z^5 = b_0, \quad z^6 = b_1, \quad z^7 = u$$

Si de plus nous devons tenir compte des bruits de mesure à l'entrée et la sortie :



Dans ces conditions, le système d'état généralisé s'écrit, tous calculs faits,

$$z_{k+1}^1 = z_k^1 - \tau z_k^3 z_k^2 + \tau z_k^5 z_k^7 + W_k^1$$

$$z_{k+1}^2 = z_k^2 + \tau z_k^1 - \tau z_k^4 z_k^2 + \tau z_k^6 z_k^7 + W_k^2$$

$$z_{k+1}^3 = z_k^3 + \delta_k^3$$

$$z_{k+1}^4 = z_k^4 + \delta_k^4$$

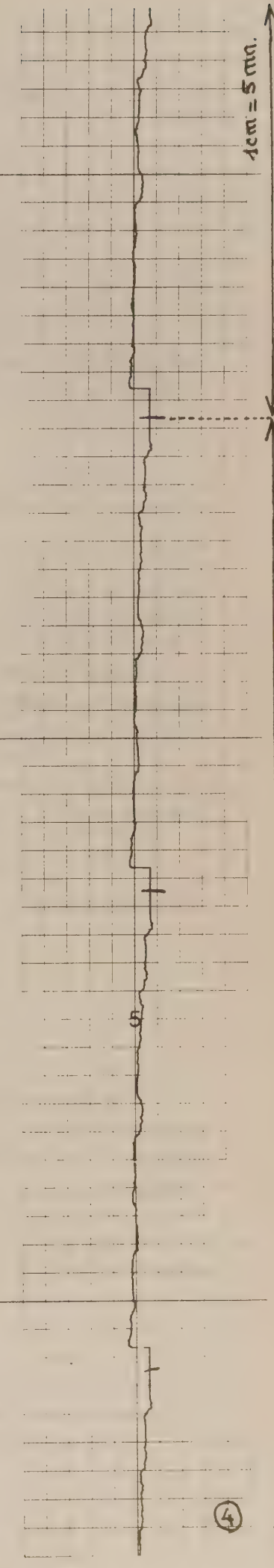
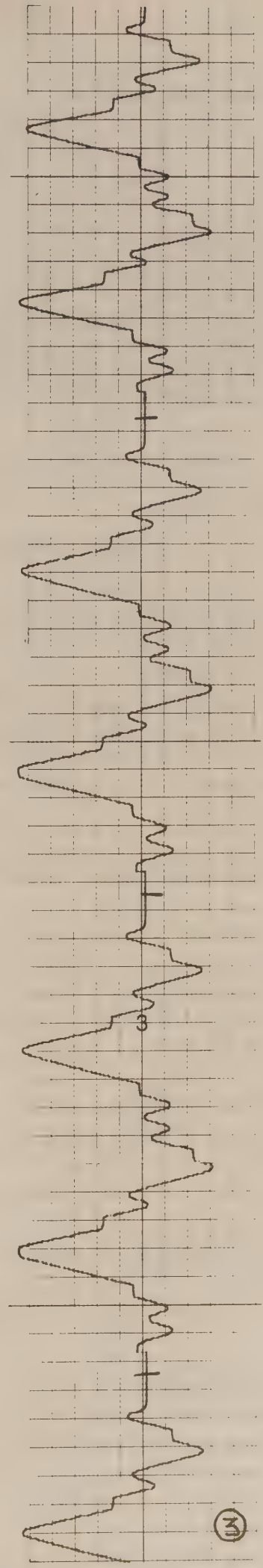
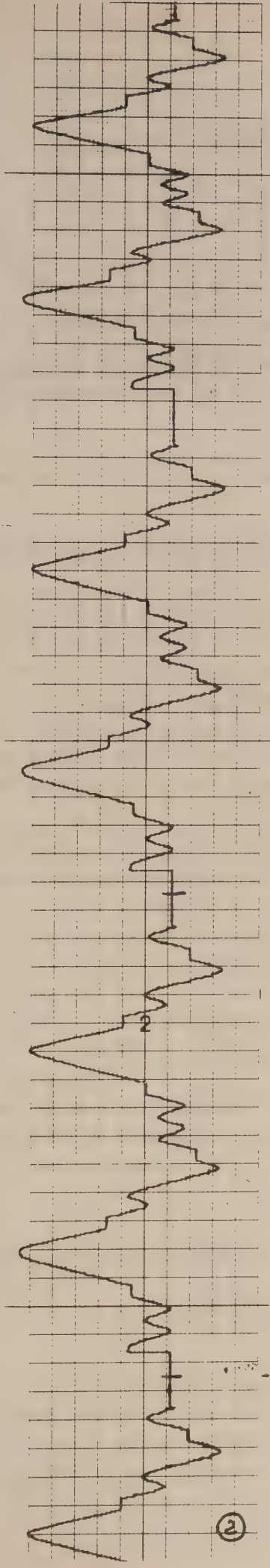
$$z_{k+1}^5 = z_k^5 + \delta_k^5$$

$$z_{k+1}^6 = z_k^6 + \delta_k^6$$

$$z_{k+1}^7 = z_k^7 + \delta_k^7$$

$$s_{k+1} = z_{k+1}^2 + \delta_{k+1}'$$

La résolution d'un tel système s'effectuera à l'aide des formules de Kalman, signalons que $\underline{\delta}$ et $\underline{\delta}'$ sont des séquences aléatoires centrées et indépendantes. Les non linéarités proviennent du produit de deux composantes z^i et z^j résultant du produit d'un paramètre par l'état proprement dit (d'où la dénomination de filtrage non linéaire bien qu'au départ la représentation d'état était linéaire).



1cm = 5mV

SIMULATION

IDENTIFICATION

Les résultats obtenus sont :

$$\dot{\underline{y}}(t) = \begin{bmatrix} 0 & -0,00085 \\ 1 & -0,143 \end{bmatrix} \underline{y}(t) + \begin{bmatrix} 0,125 \\ 0 \end{bmatrix} u$$

soit $T_1 = 8$ minutes

$T_2 = 160$ minutes.

Les résultats de l'identification sont reportés sur la figure p. 37.

La courbe (1) représente l'excitation : tension analogique élaborée par le calculateur avant la linéarisation des thyristors. L'excitation suit ici une loi en séquences binaires pseudo aléatoires (voir chapitre II).

La courbe (2) représente la sortie en température du réacteur : signal de sortie des amplificateurs de mesure à leur arrivée au calculateur.

La courbe (3) représente la sortie du modèle élaboré par le calculateur. Pendant la phase d'identification, le calculateur utilise les informations (2) pour ajuster son modèle, alors que dans la phase simulation, il ne reçoit plus les données de sortie mais seulement l'excitation en entrée.

La courbe (4) représente l'écart sortie modèle-sortie réel dans les mêmes unités. On observe quelques perturbations sur la sortie réelle, dont le modèle du second ordre ne peut rendre compte.

Nous avons effectué 12 enregistrements analogues sur les différentes zones.

Chaque essai correspond à environ 5 heures d'enregistrement autour d'un régime d'équilibre en température de 450° C.

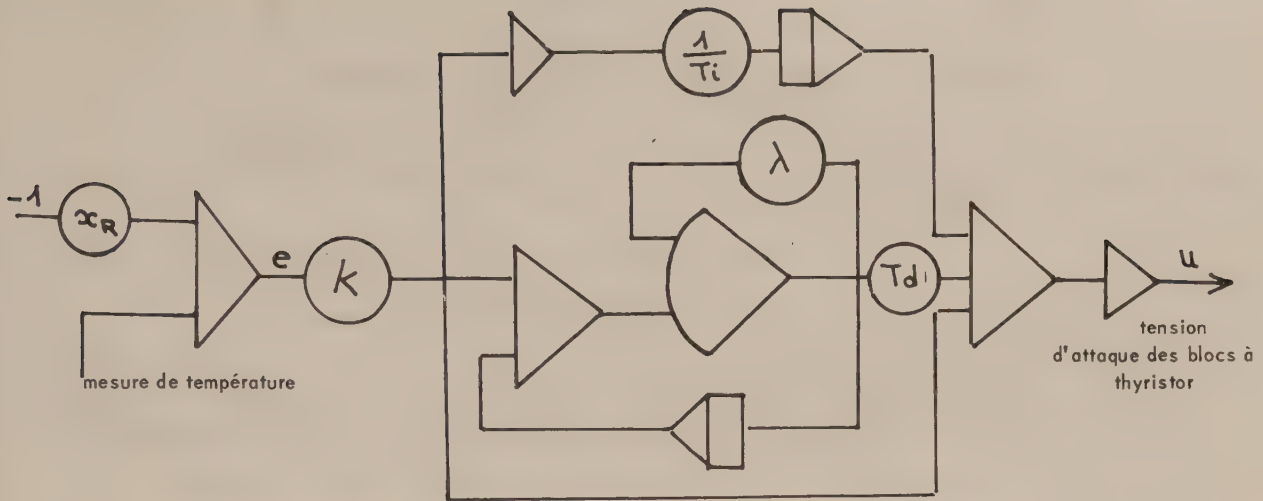
Le tableau comparatif suivant souligne la cohérence des résultats obtenus par les différentes méthodes.

	HOERNER	P.N.L.	F.N.L.
T_1 en mn	10	12	8
T_2 en mn	150	167	160

Du point de vue commande, nous nous sommes limités pour la suite des essais à trois régulations P I D indépendantes élaborées à partir des modèles précédents par les méthodes classiques de Ziegler et Nichols [12], et Dindeleux [13] [14]. Parallèlement toutefois, une commande quadratique optimale par voie hiérarchisée est étudiée [15].

La transmittance de ce régulateur s'obtient facilement à partir du schéma

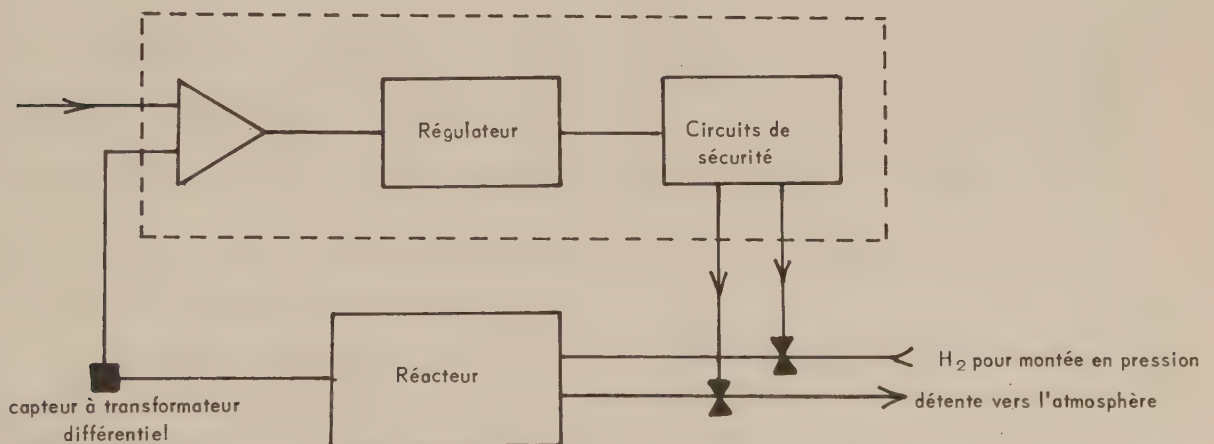
$$R(s) = k \left[1 + \frac{s}{1 + \lambda s} T_d + \frac{1}{s T_i} \right]$$



I.7 - REGULATION DE LA PRESSION DANS LE REACTEUR -

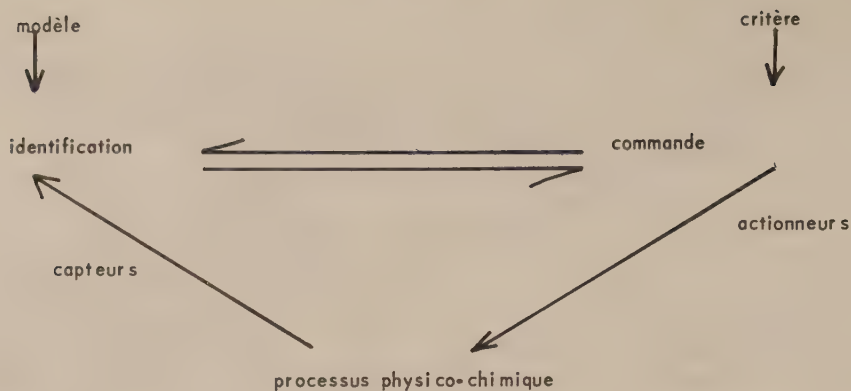
La pression constitue, comme la température, une grandeur réglante importante pour les réactions chimiques. La pression dans le réacteur est en moyenne 16 bars, mais pour la recherche d'extrémalisation sur la qualité de l'isomérat, nous avons opéré entre les bornes 10 bars et 55 bars (voir chapitre II). Les perturbations sur la pression sont la température, le débit de la pompe de charge, le niveau de l'isomérat dans le réceptacle de condensation, et à importance moindre, la température ambiante.

Cette cinquième chaîne de régulation que nous avons dû monter est décrite dans un rapport interne au laboratoire et le schéma simple ci-dessous permet de comprendre son fonctionnement.



CONCLUSION -

Nous avons abordé sur un exemple concret quelques-uns des nombreux problèmes technologiques rencontrés lors de la mise en ligne d'un calculateur sur processus. La commande optimale d'un processus comprend le plus souvent trois étapes : la mise en ligne processus-calculateur, l'identification et la commande.



Compte tenu des méthodes modernes d'identification et de commande, et des performances des systèmes informatiques, les problèmes technologiques de capteurs et d'actionneurs constituent le principal obstacle à la commande optimale globale des unités chimiques.

Pour le cas particulier des unités pilotes, les problèmes de mesure des très faibles débits, des taux de recyclage, l'absence de micro actionneurs à action progressive, traduisent assez bien ces difficultés.

Notre expérience sur un réacteur pilote d'isomérisation des xylènes nous a permis de résoudre certaines de ces difficultés. Les solutions que nous avons proposées sont susceptibles de s'appliquer à tout autre processus et notamment la mesure en continu d'un taux de recyclage, l'introduction directe dans le chromatographe d'échantillons prélevés dans le milieu réactionnel sous pression et température élevées (cf chapitre II), la méthode de linéarisation des actionneurs à thyristors en commande de chauffage, ou la séparation gaz liquide avec très faible volume liquide.

ANNEXE I

Pour illustrer ce chapitre technique qui a décrit le processus, les chaînes de régulation et l'interface processus calculateur, nous proposons quelques photographies de nos réalisations:

(A) Vue d'ensemble du réacteur en cours de montage (1969).

Nous distinguons assez bien le corps principal du réacteur, la pompe de charge et la pompe de recyclage, le condenseur et les séparateurs. L'appareillage comprend alors le chromatographe et son enregistreur (sur la gauche), la centrale d'acquisition de données associée au perforateur de bandes et à l'imprimante, l'enregistreur de température.

(B) Corps principal du réacteur dans sa dernière version .

Cette vue montre la technologie adoptée par le contrôle en température d'un réacteur (6 zones de chauffage par résistance thermocoax - 6 zones de refroidissement par circulation d'air comprimé dans des capacités cylindriques métalliques - 6 mesures de température dans l'axe du réacteur).

(C) L'armoire de commande des fonctions secondaires.

En partant du bas de la photo, nous trouvons successivement le rack standard de tension pour l'ensemble de l'armoire, les racks de régulation de niveau, de régulation de rapport molaire, de vitesse spatiale, de pression, puis les amplificateurs de mesure qui dirigent les signaux de température vers le calculateur, enfin l'enregistreur de température à six directions. En sombre, à droite, divers éléments de la régulation manuelle de température.

(D) Détail du rack de régulation de pression avec ses commandes manuelle et automatique, et le millivoltmètre à seuil optique pour les circuits de sécurité (à droite).

(E) Le servomoteur à circuit imprimé et le capteur potentiométrique montés sur la pompe de charge.

Précisons que cet ensemble se déplace selon un arc de cercle de 15 cm avec une fréquence de 85 mouvements minute lorsque la pompe fonctionne. C'est ce montage qui nous a permis de mesurer avec une excellente précision des débits liquides inférieurs à un litre minute.

(F) Vue de l'armoire de centralisation des commandes et des signaux avant départ de la liaison avec le calculateur situé à 45 m.

Une armoire identique se trouve naturellement côté calculateur. Les trois barrettes du haut constituent l'étage de puissance. Chacune des bornes de la troisième barrette correspond à une fonction de commande sur le processus (électrovannes - pompes - résistances chauffantes ..). La quatrième barrette est en correspondance borne à borne avec la troisième, mais entre les deux se trouvent les fonctions de commandes locales ou le calculateur.

La dernière barrette correspond aux signaux de mesure en provenance des 14 capteurs situés sur le processus.

(G) Le montage pour mesurer la course du piston sur la pompe de recyclage.

(H) Détails du rack de régulation de rapport molaire montrant notamment le petit calculateur analogique local qui, à partir des mesures de pression, de vitesse spatiale et de course du piston dans la pompe de recyclage, élabore en continu le rapport molaire.

Sur la droite, le détecteur d'écart étudié avec la collaboration du Bureau d'Etudes de l'IUT.

(I) Le rack de régulation de niveau par fonctions logiques.

La logique est élaborée avec les deux millivoltmètres à seuils optiques.

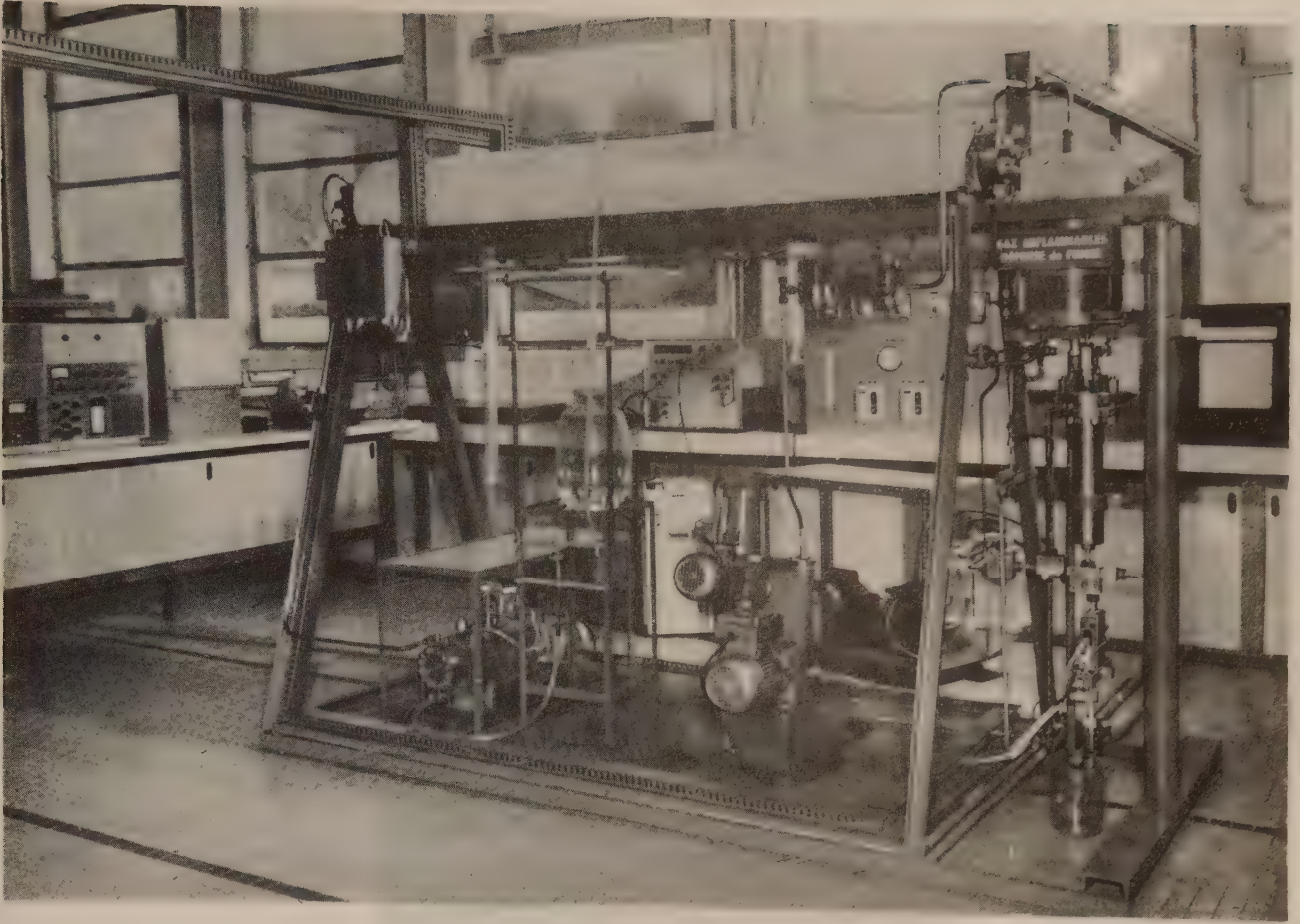
(J) Le réceptacle de condensation et de séparation hydrogène-hydrocarbures.

Les hydrocarbures arrivent par la partie basse du réceptacle et l'hydrogène par la partie haute pour éviter les mouvements de turbulence.

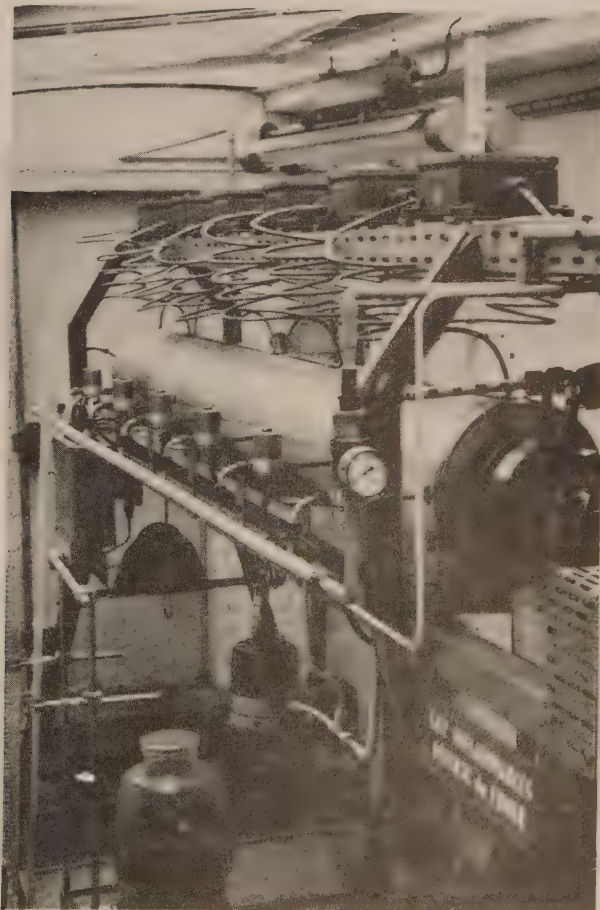
(K) Le chromatographe modifié pour sa liaison avec le processus et le calculateur.

La modification porte sur la vanne d'échantillonnage en phase gazeuse, le transfert de l'échantillon prélevé à 500°C sous 16 bars et la régulation de température de la canalisation et de la vanne.

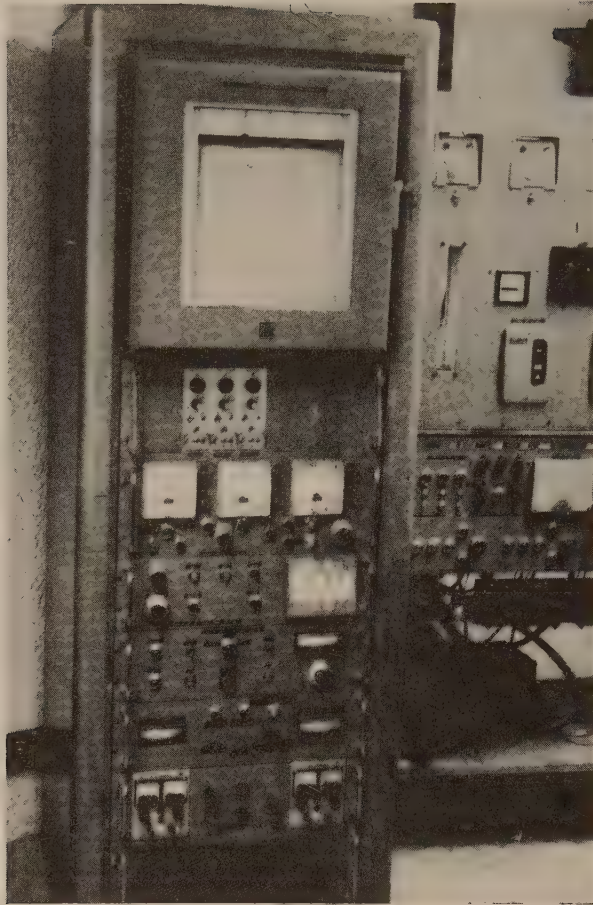
(L) L'automatisme cyclique qui assure les phases échantillonnage-mesure et l'amplificateur de mesure qui dirige le signal chromatographique vers le calculateur.



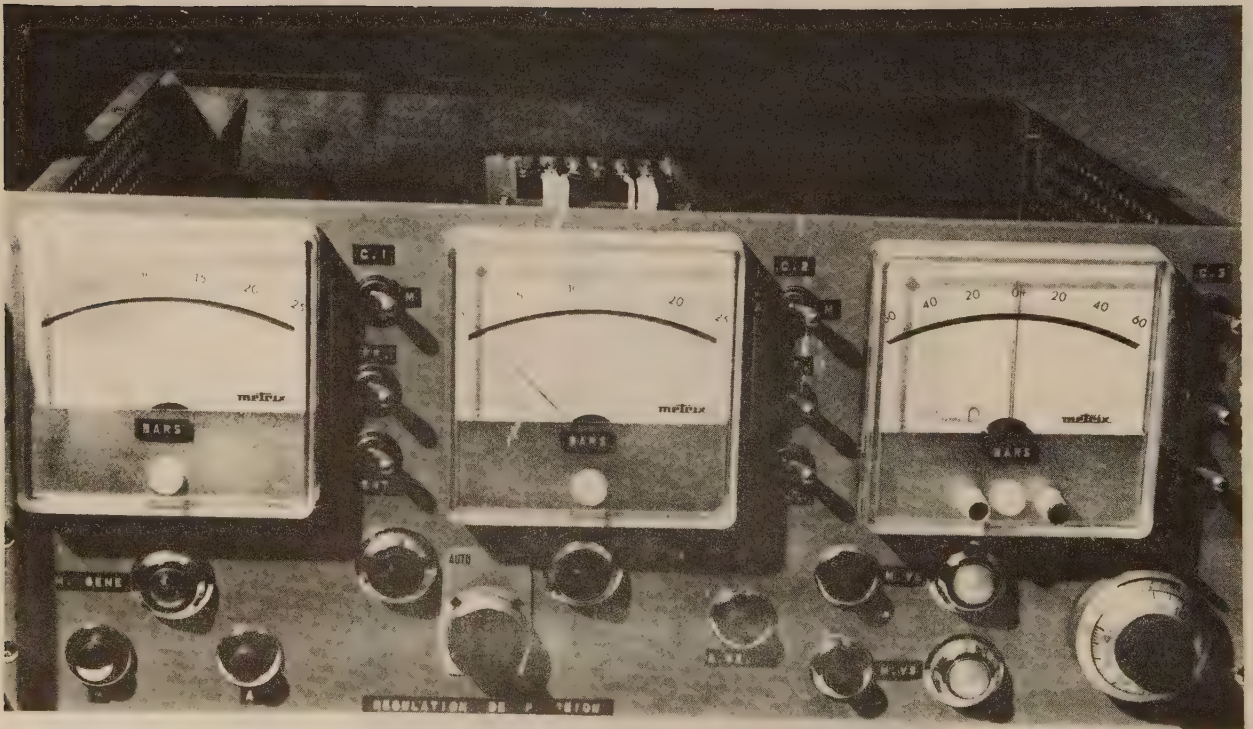
- A -



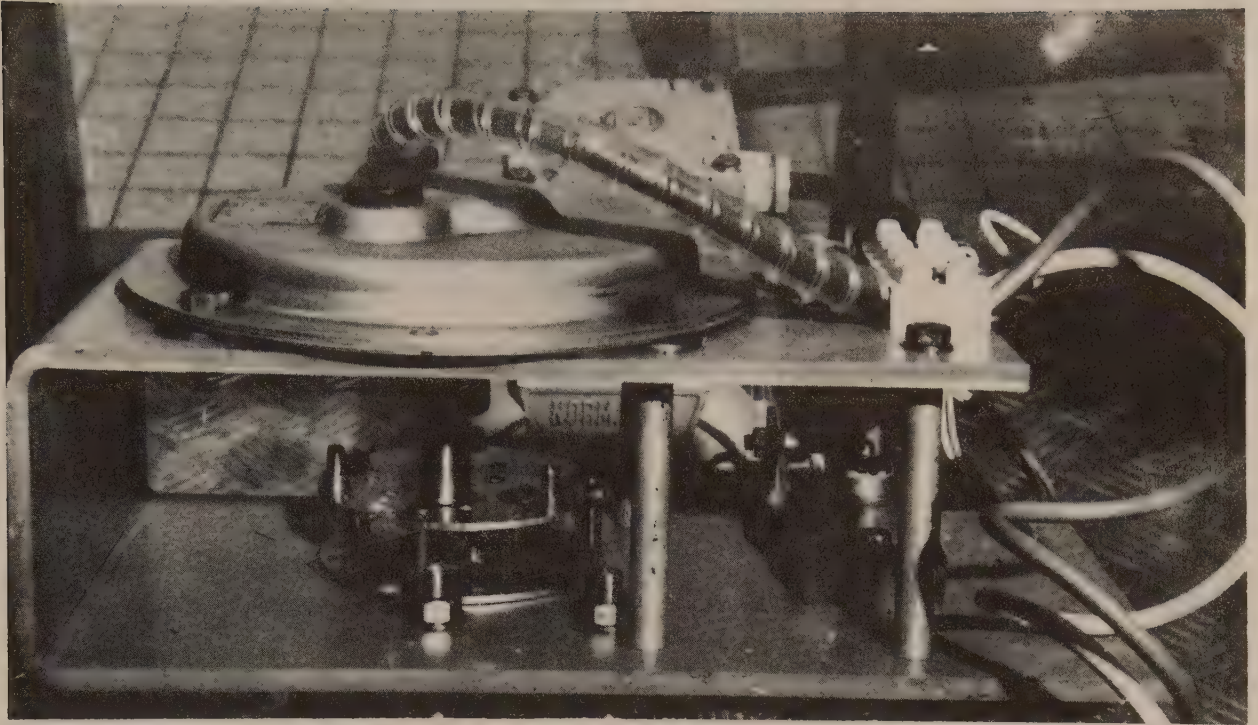
- B -



- C -



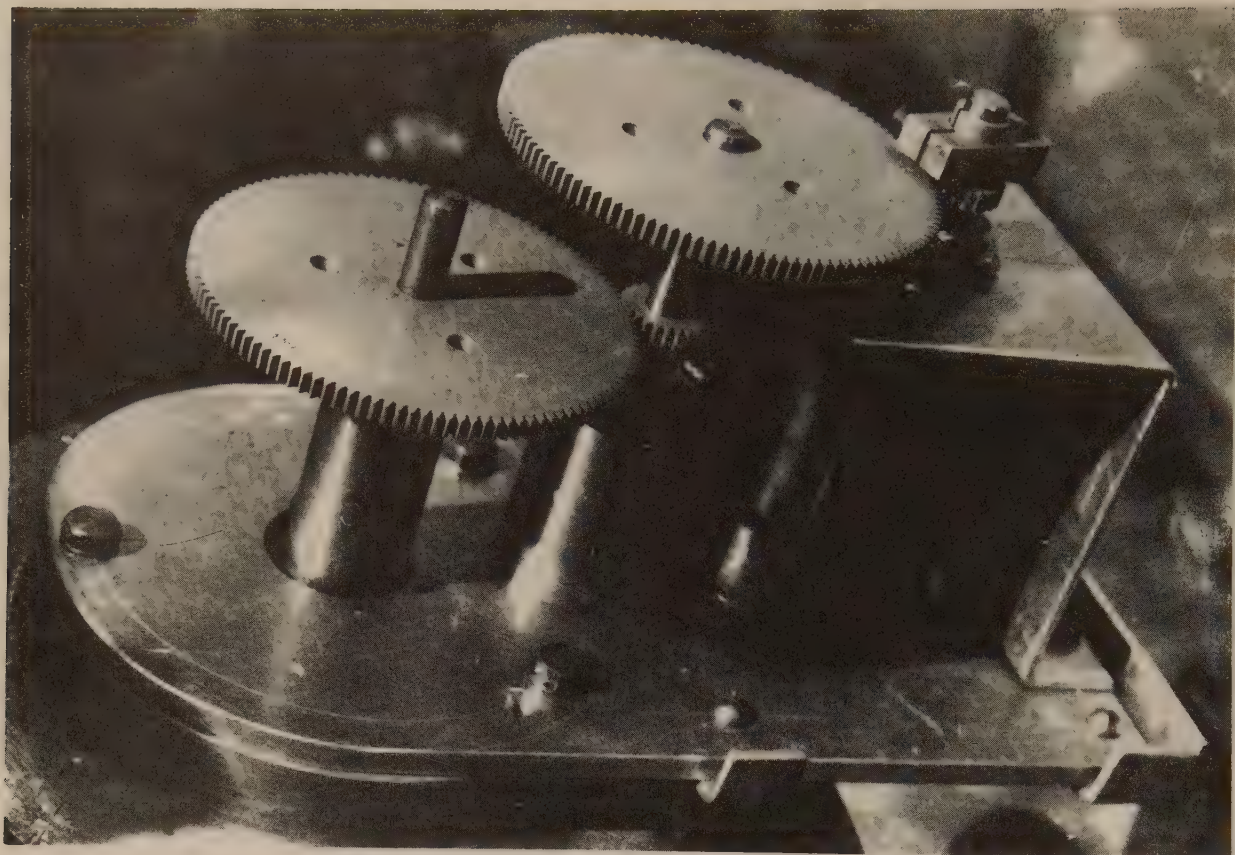
- D -



- E -

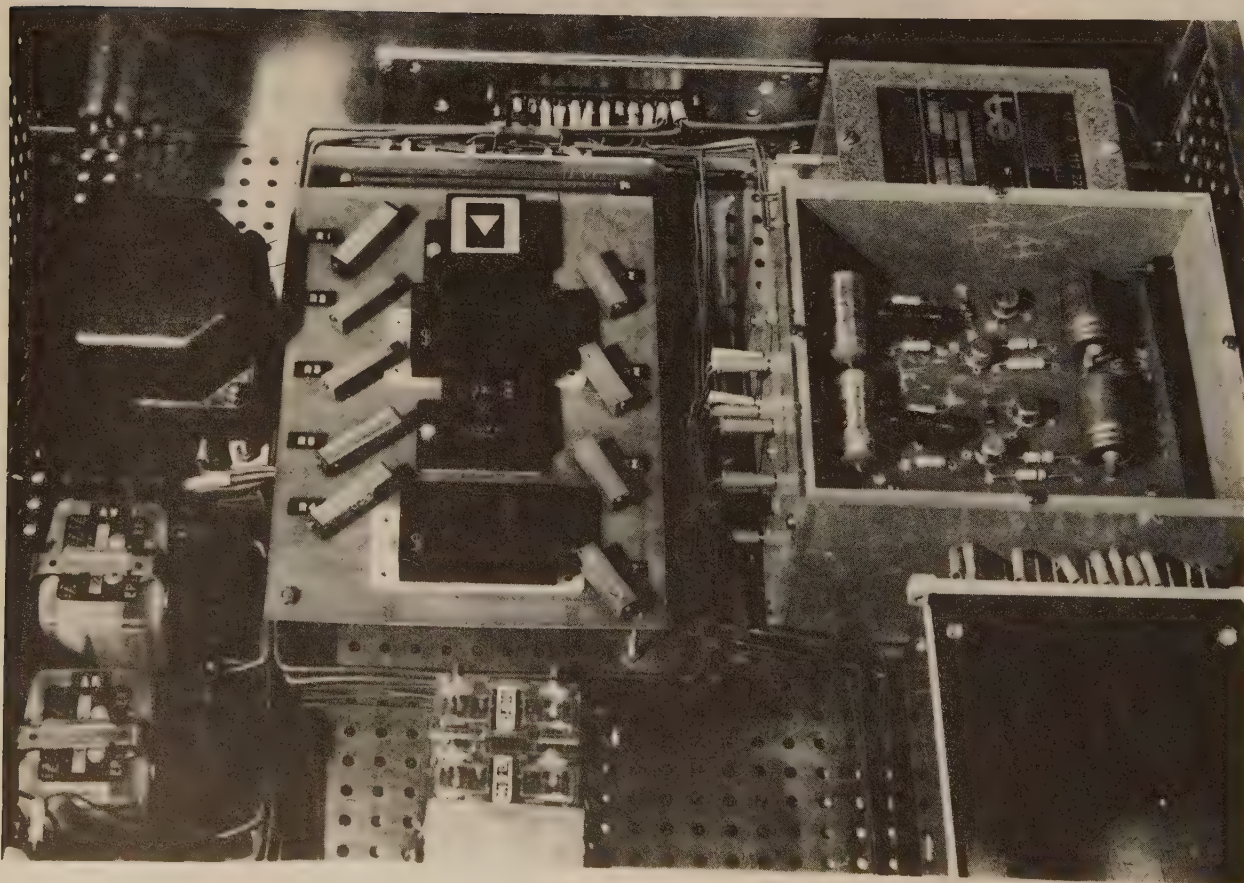


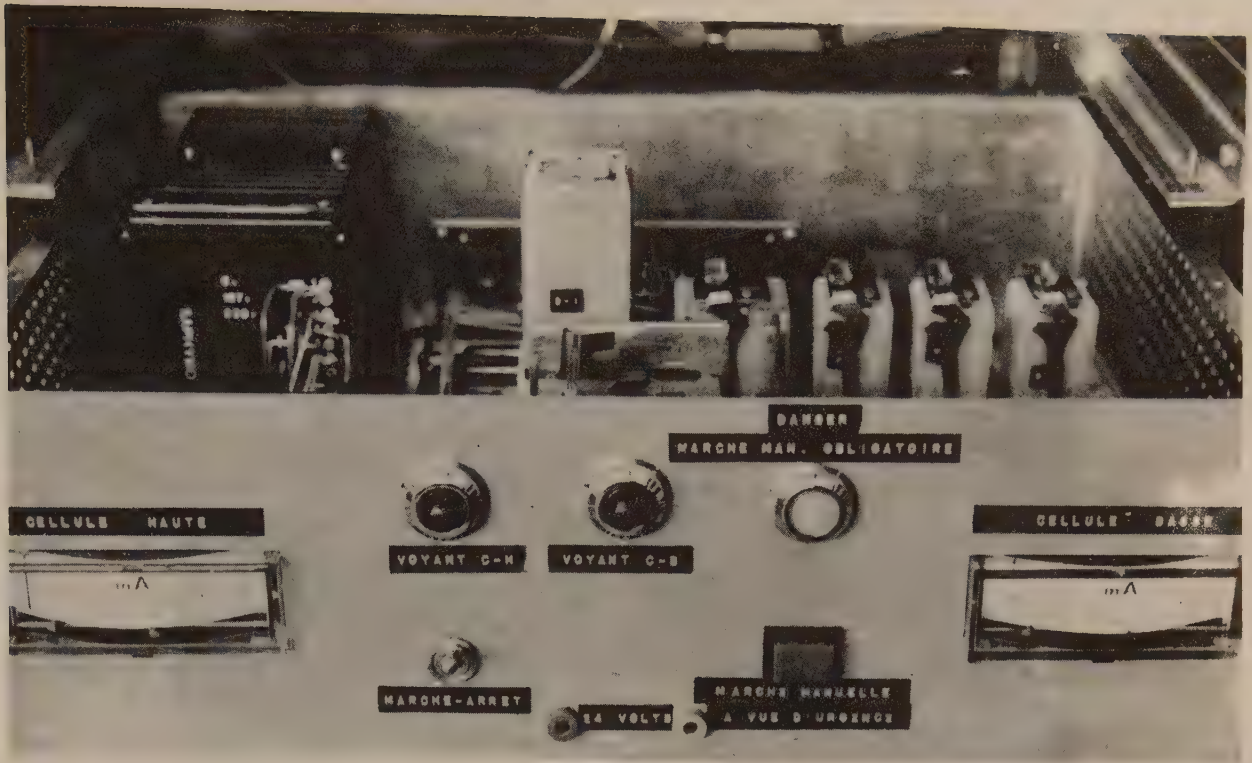
- F -



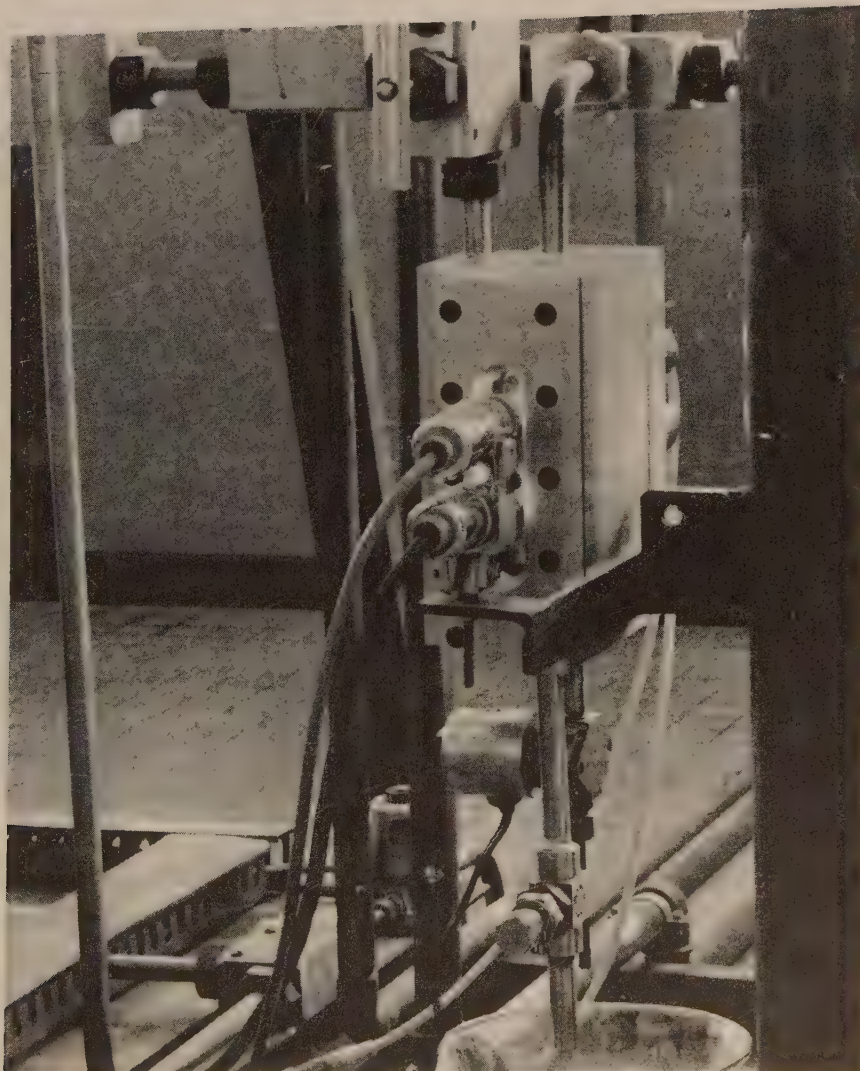
- G -

- H -

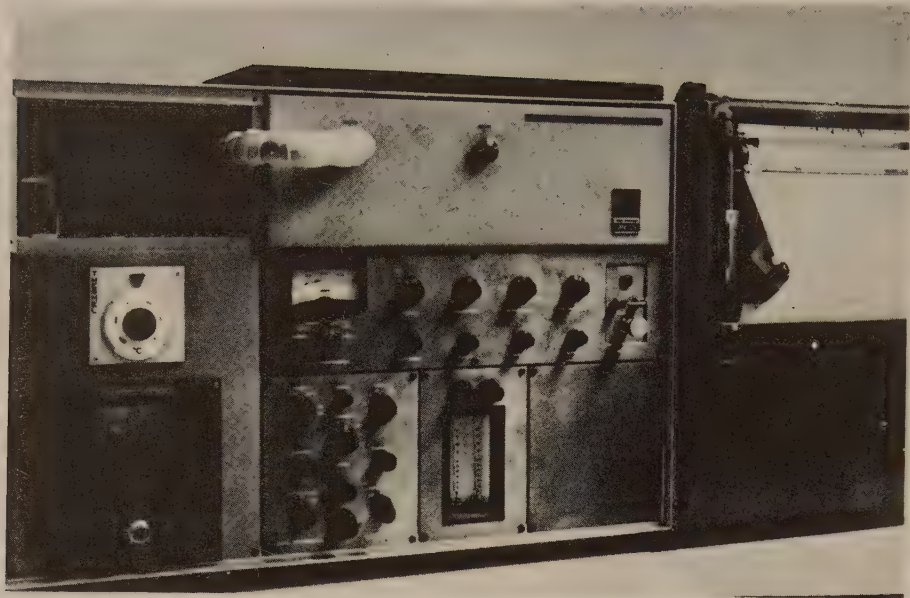




- 1 -

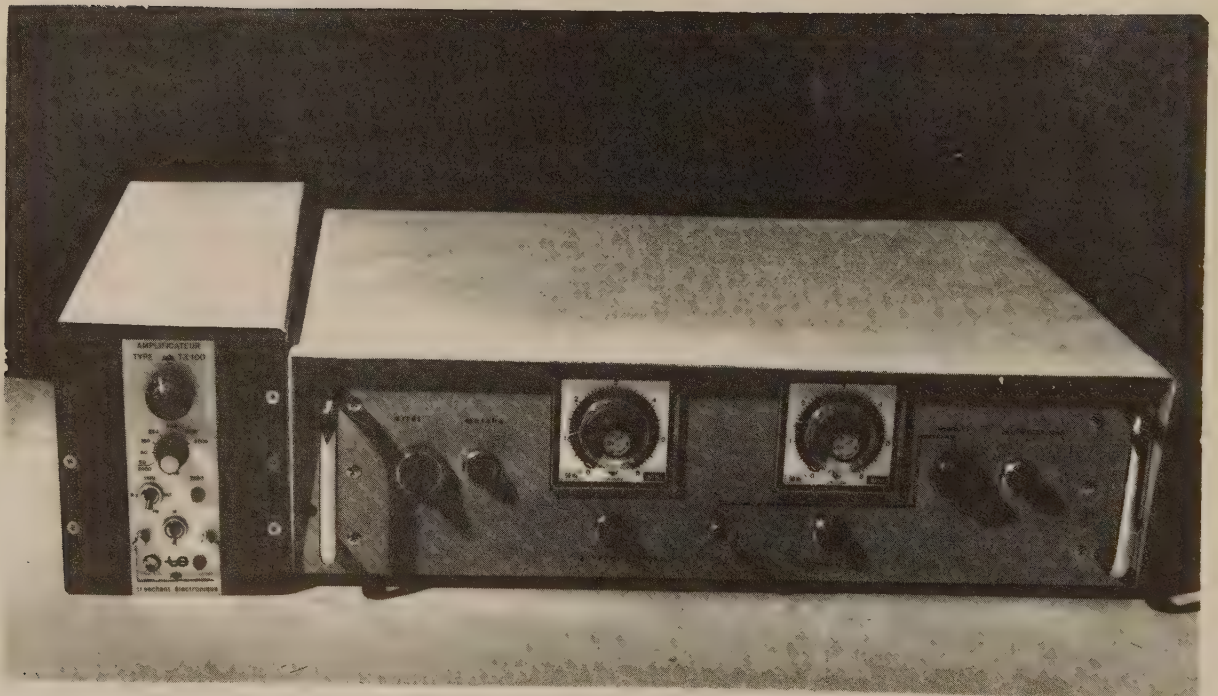


- J -



- K -

- L -



Chapitre 1 -

BIBLIOGRAPHIE

[illegible]

- [1] C. LAURGEAU
Thèse de 3ème Cycle 1969
Etude d'un réacteur chimique pilote d'isomérisation des xylènes - Ch. I
- [2] Action concertée « Unité pilote de reforming catalytique »
rapports d'activité DGRST Toulouse 66-67
- [3] STREJC
Détermination graphique de la fonction de transfert d'un système à l'aide de sa réponse indicielle
(Automatisme mars 1960)
- [4] J.B. BERN
Identification en temps réel d'une colonne à distiller pilote
Thèse de Docteur Ingénieur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (février 1972)
- [5] LOEB
Identification expérimentale des processus
Dunod - 1967
- [6] G.M. HOERNER
Second order systems characteristics from initial step responses
Contr. Engin. Vol. N° 9 - déc. 1962
- [7] V. BROIDA
L'extrapolation des réponses indicielles apériodiques
Automatisme mars 1969
- [8] C. LAURGEAU - J. COMITI - R. MEZENCEV
Méthode d'identification hybride par critère quadratique et programmation non linéaire,
Congrès International d'Informatique Chimique - Paris avril 1973
- [9] CADZOW-MARTENS
Discrete Time and Computer Control Systems - pp. 98,99
- [10] Ph. de LARMINAT
Thèse de Doctorat ès Sciences ENSM 1971
- [11] J.M. PIASCO
Application de l'identification par filtrage non linéaire sous optimal
D E A octobre 1971 - pp. 47-60
- [12] ZIEGLER et NICHOLS
Optimum Setting for automatic controller
Trans ASME Vol. 64
- [13] DINDELEUX
Détermination et limites des actions PID à l'aide de l'identification de V. BROIDA
Journées d'Etudes de Bruxelles (Automatisme février 1971)
- [14] A. TRIKI - C. LAURGEAU
Identification et contrôle isotherme en ligne d'un réacteur tubulaire par calculateur analogique.
Annales ENSM 1972
- [15] A. TRIKI
Thèse de Docteur Ingénieur (à paraître)

§† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §† §†

Chapitre II

ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN LIGNE ET QUASI CONTINUE
PAR INJECTIONS EN SEQUENCES BINAIRES PSEUDO-ALEATOIRES

★
★ ★

L'une des principales difficultés rencontrées par l'automaticien lors du contrôle en ligne des réacteurs chimiques, et plus précisément, pétrochimiques, est l'analyse quantitative et qualitative des produits sortants.

Dans une essence de reforming catalytique, il n'y a pas moins de 118 constituants dont 75 principaux non négligeables [1]. Les réactions d'isomérisation des xylènes que nous avons étudiées sur l'unité pilote conduisent par analyse fine, à un isomérat contenant 34 espèces chimiques dont 17 à l'état de traces pouvant être ignorées. La seule méthode analytique qui permette la séparation, l'identification et le calcul des concentrations de mélanges aussi complexes est la chromatographie en phase gazeuse [2] [3]. L'incorporation d'un chromatographe dans une opération de « process control » par ordinateur pose un nombre important de difficultés encore mal résolues [9] [10] [11]. Dans une analyse de laboratoire ou industrielle par voie classique, le dépouillement quantitatif d'un chromatogramme peut se faire par diverses méthodes : mesure de la hauteur des pics - mesure de la hauteur et de la largeur à mi-hauteur - mesure par triangulation - découpage et pesée - planimétrie - intégrateur disque-bille - intégrateurs électrochimiques [4].

En raison de la complexité de l'opération de dépouillement chromatographique, des minicalculateurs spécialisés portant le qualificatif « d'intégrateurs électroniques » sont apparus sur le Marché depuis 5 ou 6 ans [5]. Ces appareils, relativement onéreux, ne permettent toutefois pas l'analyse qualitative ni la sortie des concentrations qui nécessitent un travail complémentaire d'identification et de calcul. L'ordinateur, par sa puissance et sa souplesse d'adaptation aux divers problèmes industriels ou de laboratoires, qui sont toujours des cas d'espèces, constitue la solution la plus intéressante [6] [7] [8].

Diverses méthodes (spectrométrie de masse - IR - UV - RMN - activation neutronique) peuvent se conjuguer à l'action de séparation de la chromatographie pour permettre l'analyse qualitative [12] mais l'automatisation de tels ensembles analytiques est encore mal résolue [13] [25]. L'analyse chromatographique en ligne compte trois phases distinctes :

- L'interface processus chimique - chromatographe - calculateur : la liaison processus-chromatographe correspond au prélèvement de l'échantillon, son transport et son introduction dans le chromatographe. La liaison chromatographe-calculateur comprend la mise en forme du signal chromatographique (amplification en tension ou conversion analogique digitale), le transport du signal vers l'ordinateur et l'acquisition de données.
- L'analyse quantitative qui, par traitement du chromatogramme discrétisé (correction de dérive de ligne de base - filtrage numérique du bruit - séparation des pics enchevêtrés) conduit au calcul des concentrations massiques des diverses espèces chimiques non encore identifiées.
- L'analyse qualitative qui, à partir des temps de rétention absolus ou relatifs, en utilisant un étalon interne ou externe, ou une technique analytique complémentaire, [12], attribue à chaque pic son identification chimique.

Pour chacun de ces trois points, les unités chimiques de l'industrie pétrolière présentent des difficultés majeures. Les réacteurs travaillent vers 500°C, sous 20 bars de pression et sous hydrogène, ce qui rend difficile la première phase. Le nombre considérable d'espèces chimiques dans le réacteur (118 pour le reforming - 34 pour les réactions d'isomérisation des xylènes) rend l'analyse qualitative délicate. Enfin les temps d'analyse très longs de l'ordre de l'heure et l'utilisation de la programmation de température font qu'une importante dérive de ligne de base, et des pics enchevêtrés rendent complexe l'analyse quantitative.

Nous nous sommes attachés à résoudre ces problèmes et nous présentons tout d'abord une méthode nouvelle d'introduction automatique d'un échantillon prélevé in situ et ayant pour principal mérite de diminuer le temps mort sur l'information chromatographique. Un programme Fortran d'analyse en ligne quantitative et qualitative a été mis au point et ses performances comparées aux méthodes classiques d'intégrations manuelle ou électronique.

L'application sur l'unité pilote aux réactions d'isomérisation des xylènes nous a permis de localiser la zone de contrôle extrémal du réacteur au sens d'un critère économique.

Malgré notre solution d'échantillonnage gazeux et le calcul en ligne, le temps mort important et la faible quantité d'informations (période d'échantillonnage = 25 mn, retard pur > 25 mn) rendent difficile le contrôle en ligne par chromatographe bouclé.

Dès 1967, le japonais Hiratsuka [14] proposait une méthode d'analyse chromatographique continue utilisant l'analyse harmonique. Cette méthode, reprise en 1970, par Carter et Esterson [32], qui suppose l'utilisation d'autant de capteurs que de produits et une identification paramétrique de la colonne préalable délicate, semble difficilement applicable dans la pratique industrielle. Briggs, Godfrey et Devenish ont proposé une méthode quasi continue en utilisant l'injection en séquences binaires pseudo aléatoires, mais leurs exemples d'application ne vont pas au-delà de deux corps distincts (N_2 et O_2 dans l'exemple traité). Une approche théorique nouvelle et l'utilisation d'un formalisme matriciel simple à programmer nous a permis de résoudre des problèmes beaucoup plus complexes (exemple : analyse continue de 15 produits avec épaulements et pics enchevêtrés).

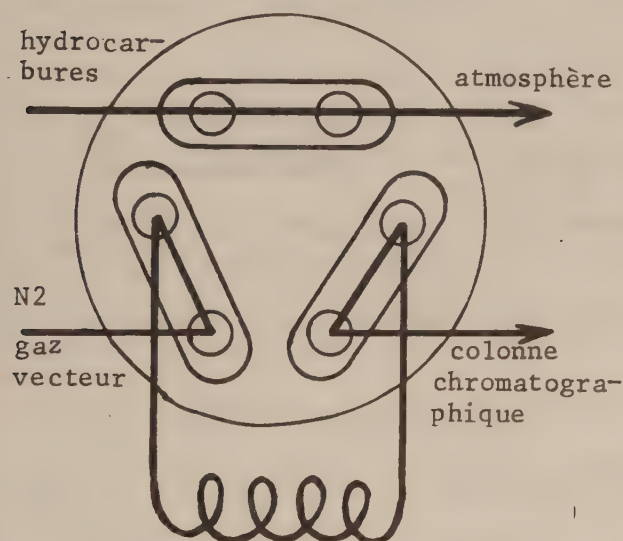
La justification théorique de la méthode et les résultats obtenus tant en simulation qu'en chromatographie réelle constituent la dernière partie de ce chapitre.

II.1 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE AUTOMATIQUE PAR CALCULATEUR EN LIGNE -

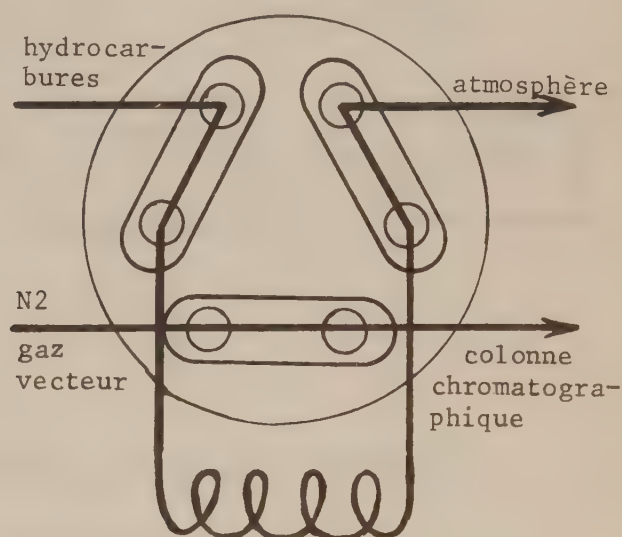
II.1.1 - Interface processus-chromatographe-calculateur -

Lorsque l'introduction de l'échantillon n'est pas manuelle, elle est faite en phase liquide par prélèvement des produits finis à la sortie du condenseur. Cette opération classique en raffinerie a pour principal inconvénient d'ajouter au retard pur du chromatographe le temps mort dû à la condensation. De plus, l'accumulation des produits dans le condenseur crée un effet d'intégration et l'échantillon ne représente pas l'état du réacteur à un instant donné, mais une moyenne sur un temps assez long.

Pour remédier à cet inconvénient et permettre l'observation des transitoires au sein d'un milieu réactionnel, nous avons mis au point une technique d'échantillonnage automatique en phase gazeuse [16]. L'échantillon (mélange H_2 + hydrocarbures) est prélevé à $500^\circ C$ sous 16 bars au sein même du réacteur, détendu à 2 bars et maintenu vers $150^\circ C$ pendant son transport vers la vanne d'introduction dans le chromatographe. Un automatisme cyclique permet le choix des séquences (échantillonnage-analyse) et actionne la vanne à 6 voies par un vérin pneumatique (cf photo en annexe I).

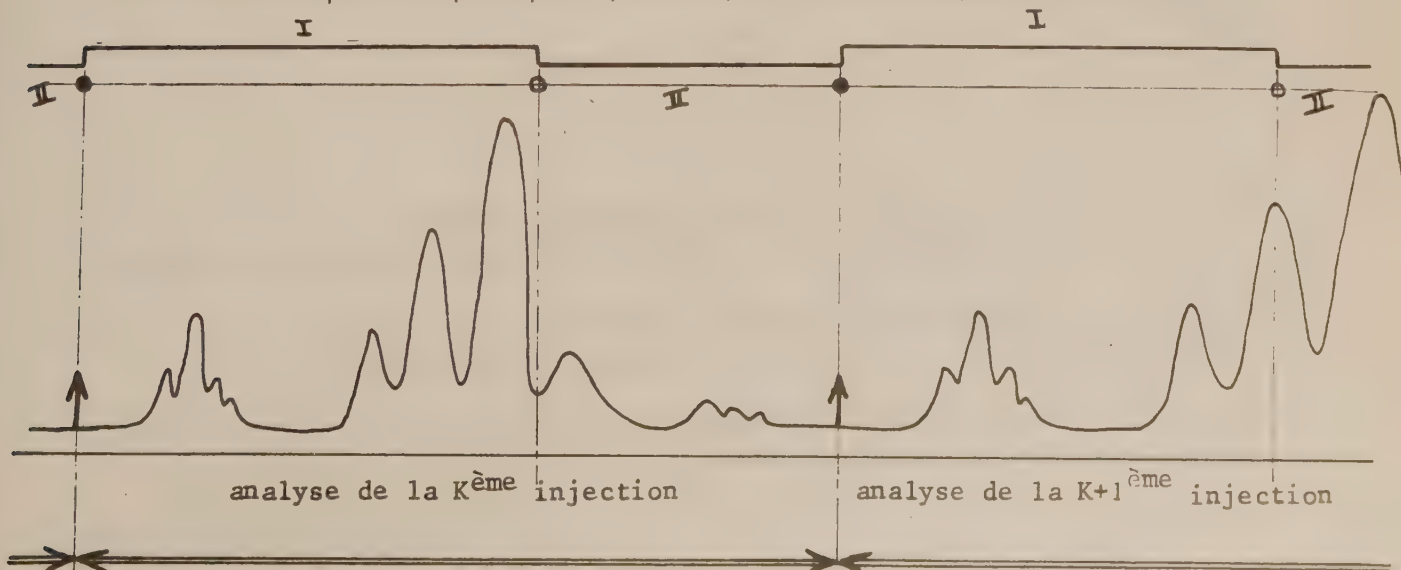


phase I : Analyse de l'échantillon k



phase II : Echantillonnage de k +1

La séquence complète qui comprend les phases I et II est représentée ci-dessous:



phase I : l'échantillon k qui vient d'être injecté (● et ↑) est poussé dans la colonne chromatographique par le gaz vecteur.

phase II : calibrage de l'échantillon k+1 qui sera injecté. L'échantillon k poursuit son cheminement à travers la colonne, poussé par le gaz vecteur.

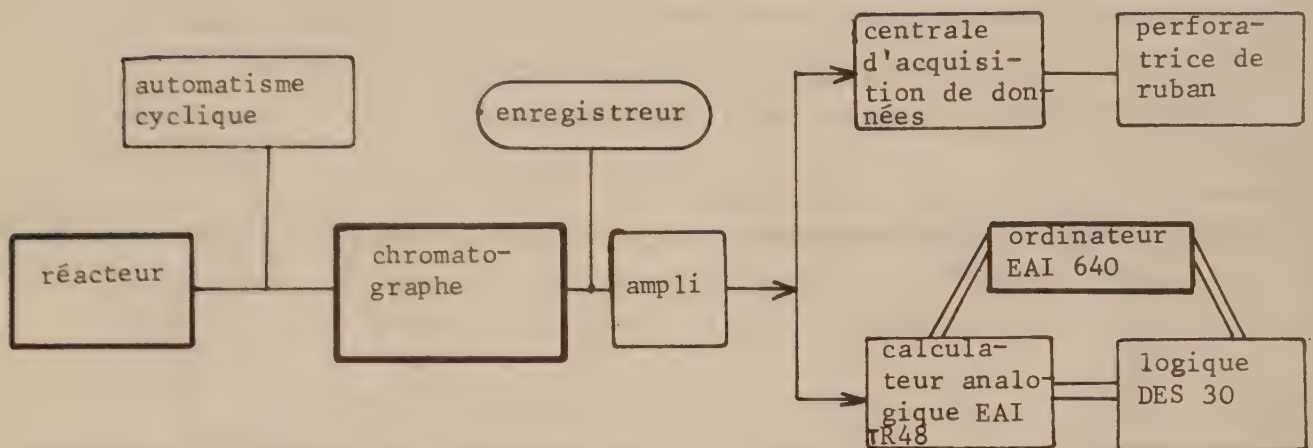
Les durées τ_1 et τ_2 des phases I et II doivent satisfaire les relations suivantes :

$\tau_1 + \tau_2 >$ temps de rétention du corps le plus lent

$\tau_1 >$ temps nécessaire pour pousser tout l'échantillon k dans la colonne chromatographique

$\tau_2 >$ temps d'établissement du régime permanent dans le tube de calibrage.

Le signal chromatographique après amplification en tension est dirigé par câble blindé vers le Centre de Calcul hybride. L'acquisition de données est faite en régime d'interruptions pour le calcul en temps réel ou par centrale de mesure pour les calculs en temps différé.



II.12 - Analyse quantitative et qualitative en ligne -

Lorsque l'acquisition de données est achevée, l'ordinateur possède en mémoire centrale un chromatogramme discrétisé noté $\underline{h}$. A chaque pic chromatographique i d'allure gaussienne et d'aire A_i est associée une espèce chimique i dont la concentration massique est définie par

$$C(i) = \frac{k_i A_i}{\sum_{j=1}^n k_j A_j} \quad \text{pour } i = 1, n$$

où n est le nombre total d'espèces chimiques repérées par le détecteur

k_i est un coefficient de correction qui dépend de i , de la colonne, des conditions opératoires.

L'opération analyse quantitative suppose donc la connaissance de $\underline{k}^T = [k_1, k_2, \dots, k_i, \dots, k_n]$ et un traitement de $\underline{h}$ qui conduira aux A_i .

Précisons que les k_i qui sont sensiblement différents de 1, sont le plus souvent ignorés dans la pratique industrielle. La relation précédente s'écrit :

$$\sum_{i=1}^n k_i C_i A_i = k_i A_i \text{ pour } i = 1, n$$

Soit

$$\begin{vmatrix} A_1 (C_1 - 1) & A_2 C_1 & \dots & A_n C_1 \\ A_1 C_2 & A_2 (C_2 - 1) & \dots & A_n C_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_1 C_n & A_2 C_n & \dots & A_n (C_n - 1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} k_1 \\ k_2 \\ \vdots \\ k_n \end{vmatrix} = \underline{0}$$

Les k_i sont ainsi déterminés à une constante multiplicative près et

$$C_i = k \cdot k_i \cdot A_i$$

où k_i est le coefficient de réponse du détecteur à l'espèce i

k est la constante multiplicative

L'équation de bilan permet de se fixer k

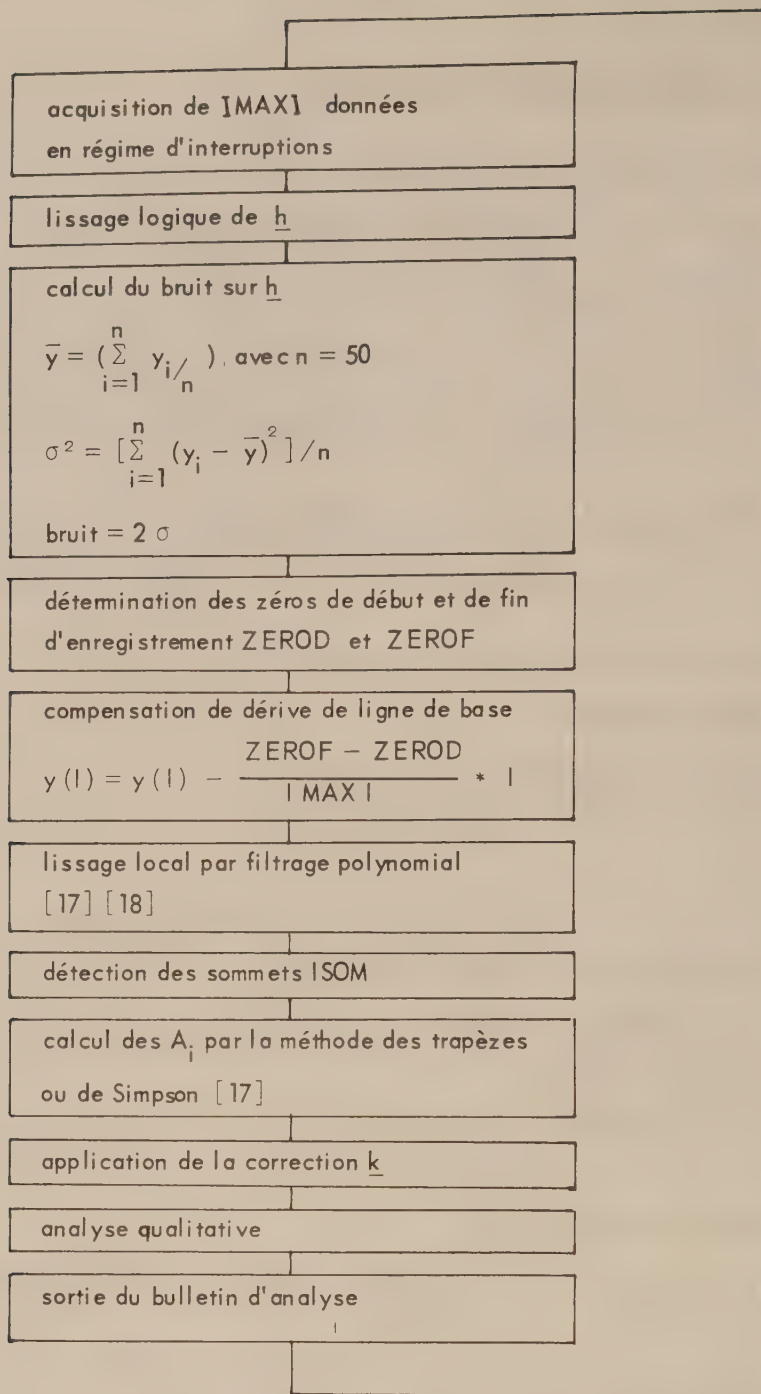
$$\frac{C_i}{k_i \cdot A_i} = \frac{C_i}{k_i \cdot A_i} = \frac{\sum C_i}{\sum k_i \cdot A_i} = \frac{1}{\sum k_i \cdot A_i} = k$$

Le programme possède deux modes de travail :

- Mode apprentissage : le produit injecté est connu et le programme va déterminer $\underline{k}$ ou le réactualiser
- Mode analyse : $\underline{k}$ est connu et $\underline{C}$ est déterminé

II.121 - Organigramme simplifié -

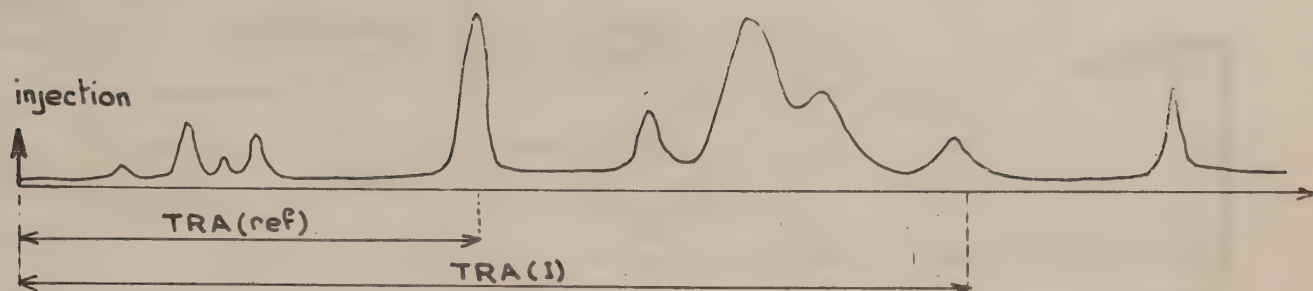
Le listing et les explications détaillées sont en annexe du contrat DGRST [16]



Les pics enchevêtrés sont traités par séparation verticale ou par décomposition de l'enveloppe en pics gaussiens [19].

II.122 - Analyse qualitative -

Au sein d'une même série d'hydrocarbures, l'identification peut être faite en utilisant les indices de Kowats [20]. Le couplage du chromatographe avec d'autres moyens d'analyse, facilite l'identification [1] [12] [13] mais constitue une solution complexe, onéreuse et difficile à automatiser. L'utilisation d'un standard différé externe [21] n'est pas possible pour l'analyse en ligne. Nous utilisons une référence interne située vers le milieu du chromatogramme.



Ainsi $T_{RR}(i) = \frac{TRA(i)}{TRA(ref)}$ est un nombre sans dimension compris entre 0 et 2 et caractéristique de l'espèce chimique i . Toutefois $T_{RR}(i)$ sera entaché d'une erreur $DT_{RR}(i)$ et nous pouvons trouver dans l'intervalle

$$[T_{RR}(i) - DT_{RR}(i) ; T_{RR}(i) + DT_{RR}(i)]$$

une ou plusieurs espèces chimiques $j, k, \dots$. Ainsi le calculateur proposera pour certains pics une ou plusieurs formules chimiques possibles et le chromatographe devra choisir en dernier lieu. Cette procédure se rapproche de l'automatisation des analyses par spectrométrie de masse où la machine propose pour une particule de rapport masse/charge donnée, plusieurs possibilités. Le tableau des $T_{RR}(i)$ sera calculé ou réactualisé en mode apprentissage en même temps que k .

II.123 - Résultats numériques -

Pour un mélange étalon des quatre hydrocarbures en C_8H_{10} R P, nous comparons les performances de notre méthode à celle d'un intégrateur du commerce (Raffinerie Antar Donges)

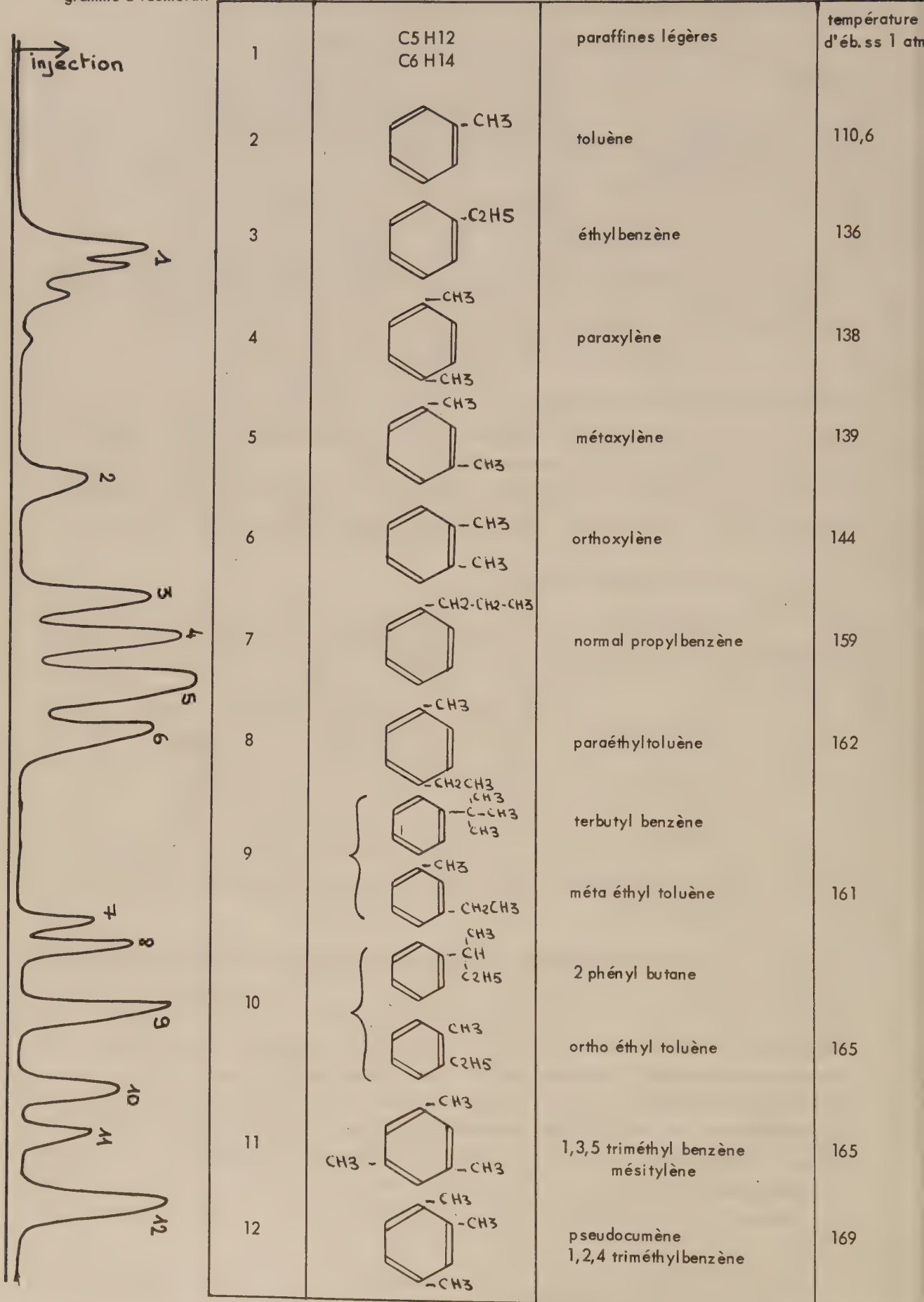
	C_i théorique	Résultats Donges	Nos résultats
Ethyl benzène	0.25	0.2475	0.2498
Para xylène	0.25	0.2460	0.2496
Méta xylène	0.25	0.2530	0.2527
Ortho xylène	0.25	0.2535	0.2486

II.13 - Application au réacteur d'isomérisation des xylènes - détermination d'un domaine de contrôle extrémal -

Les réactions d'isomérisation des xylènes ont été beaucoup étudiées en raison de l'intérêt économique des réactants. De nombreux brevets ont couvert des méthodes destinées à orienter la composition de l'isomérisat. Le but recherché est généralement l'enrichissement en ortho et paraxylène au détriment du métaxylène et de l'éthylbenzène [22] [23] [24]. En absence de critère économique précis, nous avons utilisé ces considérations pour rechercher une zone de contrôle extrémal de l'unité pilote. Les expériences ont été conduites sur catalyseur platine alumine RD 150 C à 0.40 % de Pt. Pour permettre la séparation des isomères xylènes, nous avons utilisé une double colonne (Réoplex 400 et diisodécylphthalate). La recherche a été faite dans un domaine défini par :



La figure ci-dessous précise l'ordre d'apparition des principaux hydrocarbures dans un chromatogramme d'isomérat.



II.131 - Etude du facteur température -

Nous classons les réactions qui ont lieu en trois types :

- 1) hydrocraquage $\longrightarrow$ paraffines et naphthènes (P. N.)
- 2) hydrocraquage puis deshydrocyclisation $\longrightarrow$ aromatiques sauf C_8 (Ar - C_8)
- 3) isomérisation $\longrightarrow$ aromatique C_8 (C_8)

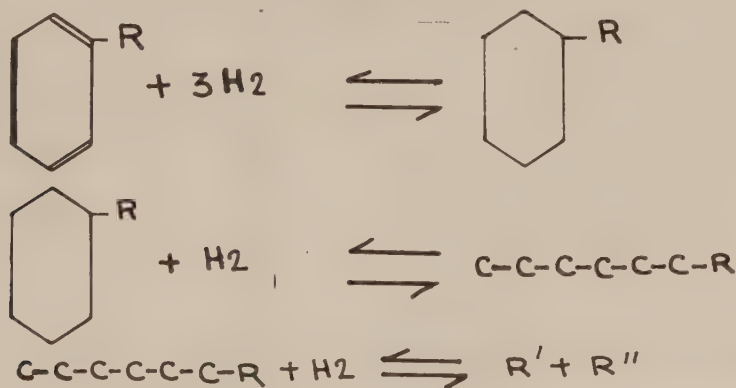
Les réactions d'isomérisation sont rendues plus délicates à étudier en raison des réactions parasites des types 1 et 2.

Nous avons tracé figure N° 1 : (P. N.) , (Ar - C_8) , (C_8) en fonction de T, et sur la figure N° II, nous avons explicité (C_8) = f (T) en décomposant en

PX paraxylène
MX métaxylène
OX orthoxylène
EB éthylbenzène

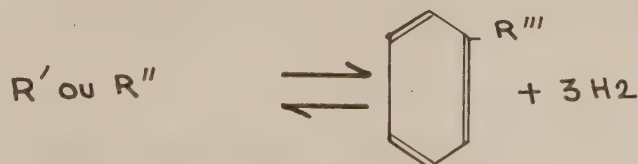
Nos conclusions sont les suivantes : nous cherchons à rendre (C_8) maximum tout en rendant minimum (P.N.) et (Ar - C_8). Il est très clair, d'après la figure N° 1 qu'il faut se placer dans la zone 440°C - 470°C. Ce sont donc les réactions parasites qui imposent les conditions opératoires et non la réaction principale.

Les réactions du type 1 sont de la forme :



Les ΔH de ces réactions sont fortement négatifs, ce qui explique bien la décroissance de la courbe (P.N.) = f (T).

Les réactions du type 2 sont de la forme :



Les ΔH de ces réactions étant fortement positifs, la courbe (Ar - C_8) = f (T) est croissante. La figure N° II montre nettement que la composition des C_8 tend vers celle donnée par l'équilibre thermodynamique, et ceci d'autant mieux que la température est élevée.

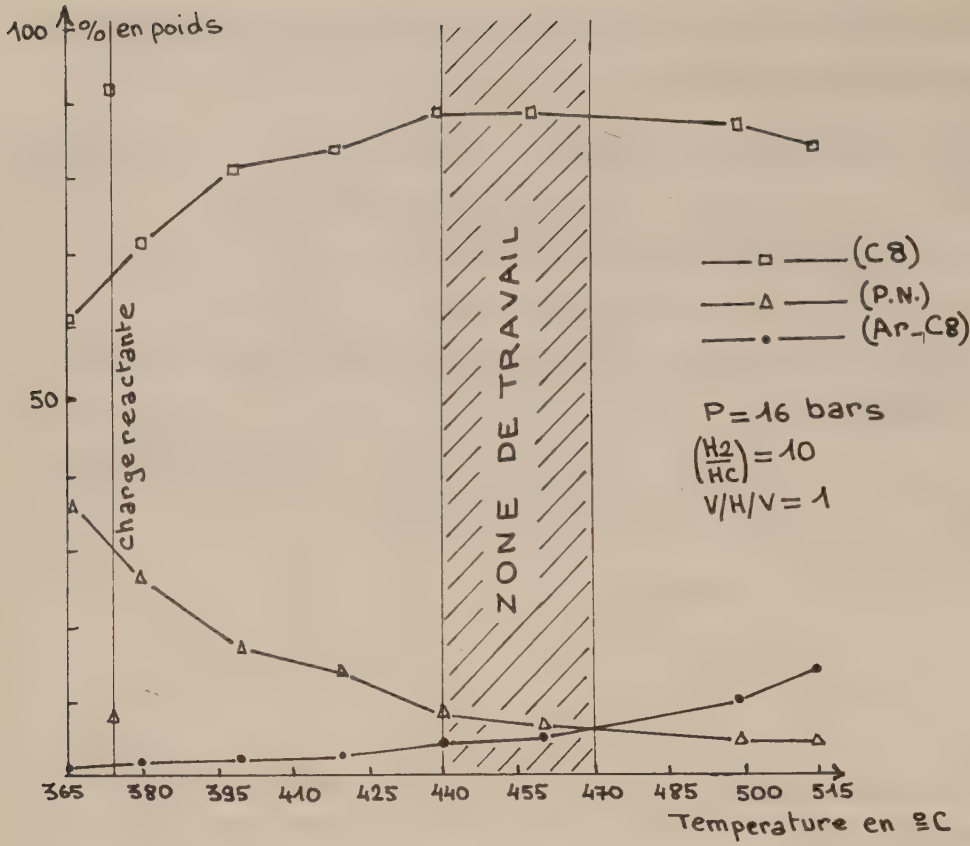
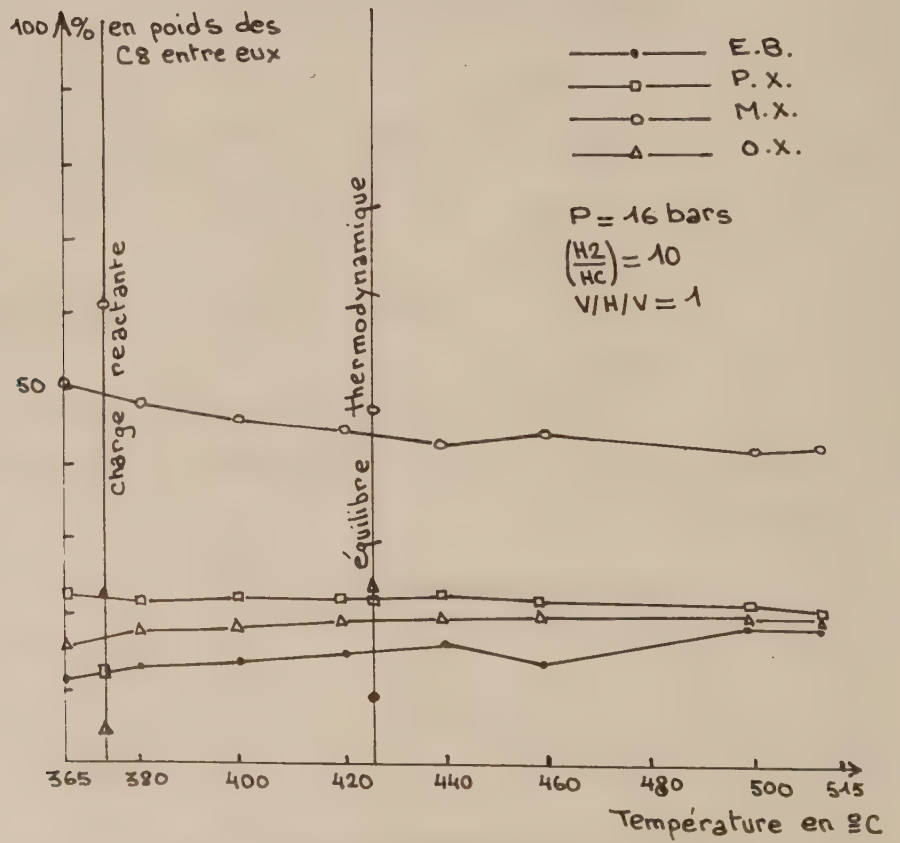


FIG N° I

FIG N° II



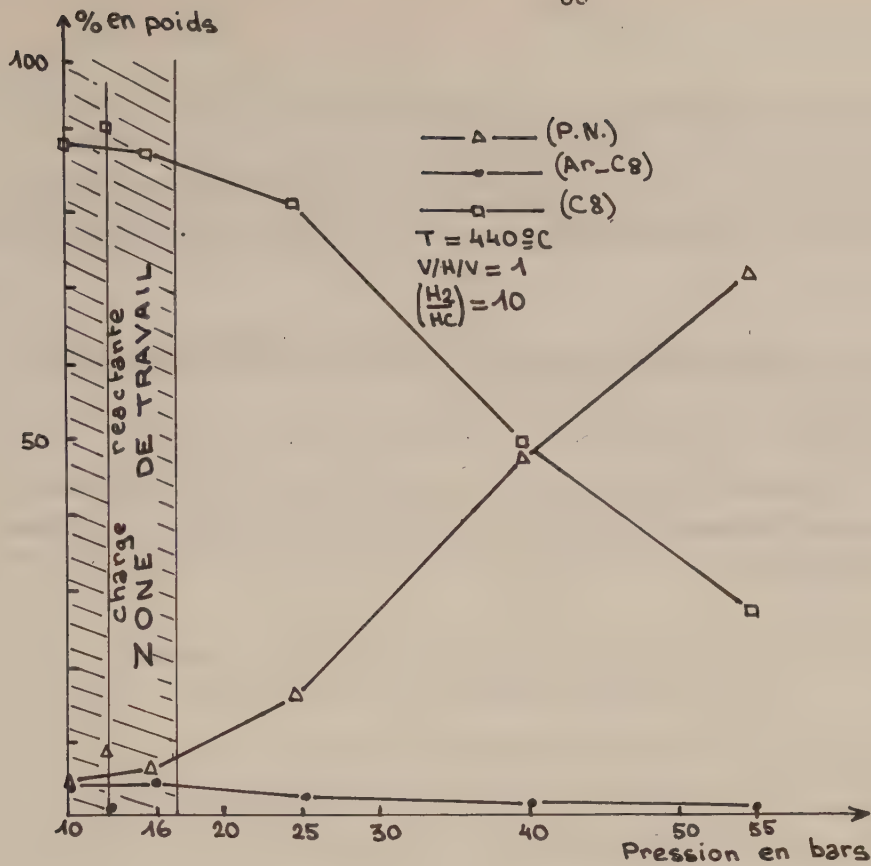
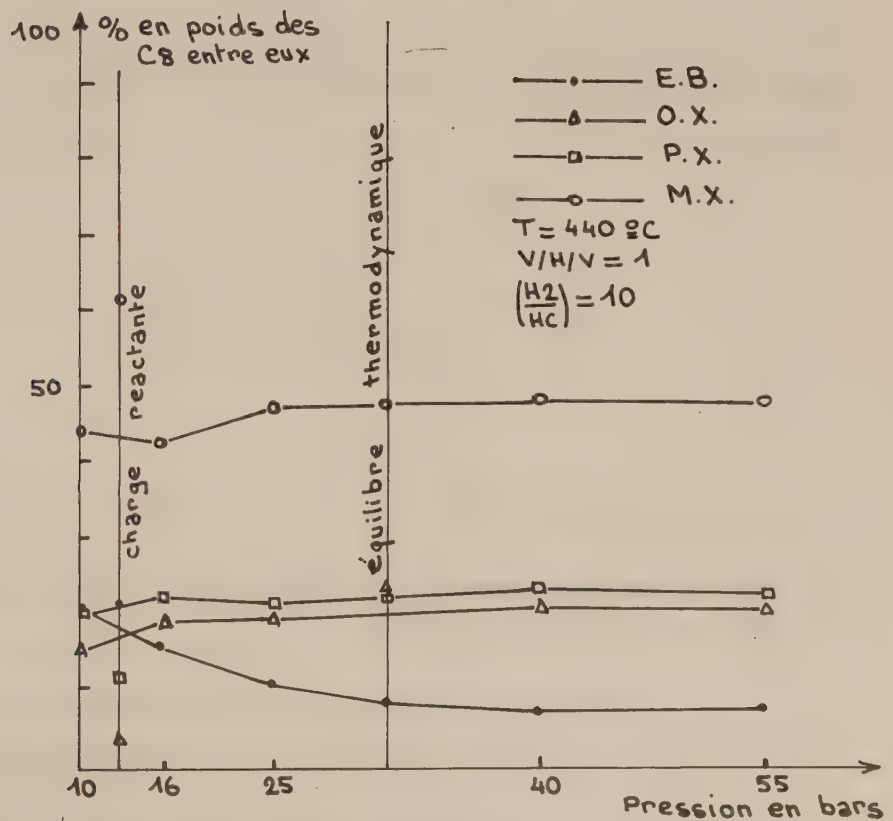


FIG N° III

FIG N° IV



II.132 - Etude du facteur pression (figures III et IV)

La pression joue un rôle important sur les réactions parasites 1 et 2. Quand la pression augmente, les réactions du type 1 deviennent prépondérantes, ce qui explique la croissance de la courbe $(P.N.) = f(P)$.

Par contre, l'étape essentielle des réactions de type 2 est une déshydrogénation, il est clair que $(Ar - C_B) = f(P)$ décroît et s'annule rapidement.

Quant à l'influence de P sur la distribution des C_B , il s'explique uniquement par des considérations cinétiques. En effet P n'est pas facteur d'équilibre thermodynamique puisque les réactions sont intramoléculaires.

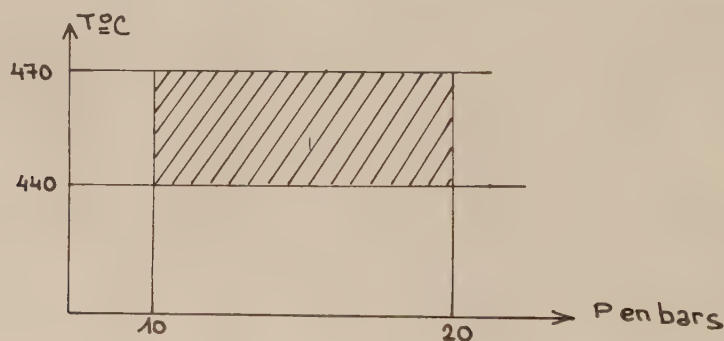
La figure N° III permet de préciser les conditions de travail en pression

$$10 < P < 20 \text{ bars}$$

Nous pouvons récapituler dans un tableau l'action de P et T

produit	origine	P	T
(P.N.)	1	↗	↘
(Ar - C _B)	2	↘	↗
C _B	3	↘	↗

Des études expérimentales analogues ont été effectuées pour étudier l'influence de la vitesse spatiale $V/H/V$ et du rapport molaire H_2/HC [26] mais l'expérience a montré que ces entrées n'étaient pas sensibilisantes. Ainsi le domaine de contrôle extrémal de l'unité est



II.2 - ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE QUASI CONTINUE PAR INJECTION EN SEQUENCES BINAIRES PSEUDO-ALEATOIRES -

Le principal inconvénient de la méthode précédente d'analyse chromatographique en ligne réside dans le caractère rare et discontinu des informations dont nous disposons sur le milieu réactionnel. L'introduction directe en phase gazeuse nous a permis de réduire pratiquement à zéro le temps mort dû à la condensation. Cependant la période du cycle d'introduction de l'échantillon dans le chromatographe reste supérieure ou au mieux égale au temps de rétention de l'espèce chimique la plus lente.

Reprenant l'idée du Professeur Briggs [15], nous avons pu, grâce à une approche théorique originale et rigoureuse, résoudre des chromatogrammes plus complexes. A titre d'exemple, nous avons pu obtenir par décorrélation, le chromatogramme de 15 constituants mal séparés, à partir de l'enregistrement de 96 injections en P.R.B.S. (*). Nous développons la partie théorique de la méthode avant d'en présenter les applications.

II.21 - L'intégrale de convolution et sa signification physique -

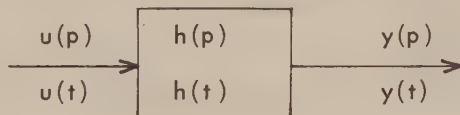
II.211 - Le théorème de Borel et son application aux systèmes linéaires -

$F_1(p)$ et $F_2(p)$ étant les transformées de Laplace des fonctions temporelles $f_1(t)$ et $f_2(t)$, le théorème de Borel permet de connaître l'original du produit [27]

$$F(p) = F_1(p) F_2(p)$$

$$\text{Soit } \mathcal{L}^{-1} F(p) = \int_0^t f_1(t-\tau) f_2(\tau) d\tau = \int_0^t f_2(t-\tau) f_1(\tau) d\tau$$

Dans l'intégrale de convolution, fonction du temps et muette en τ , on observera que f_1 et f_2 jouent des rôles symétriques et peuvent commuter. Nous observerons aussi qu'aucune hypothèse, notamment de linéarité, n'a été nécessaire sur f_1 et f_2 . Considérons maintenant le processus physique linéaire caractérisé par sa réponse impulsionnelle $h(t)$



Par définition, la fonction de transfert $h(p)$ est la transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle $h(t)$.

L'hypothèse de linéarité du système implique que :

une entrée $\lambda_1 u_1(t) + \lambda_2 u_2(t)$ entraîne une sortie $\lambda_1 y_1(t) + \lambda_2 y_2(t)$

Nous savons que $y(p) = h(p) \cdot u(p)$

d'où

$$y(t) = \int_0^t h(t-\tau) u(\tau) d\tau = \int_0^t u(t-\tau) h(\tau) d\tau$$

Nous dirons que la sortie temporelle d'un processus s'obtient par convolution de l'entrée avec la réponse impulsionnelle du système.

En notation condensée, nous écrirons

$$y(t) = h(t) \star u(t) = u(t) \star h(t)$$

qu'on lit $y(t) = h(t)$ convolant dans $u(t)$.

REMARQUE IMPORTANTE - Selon les ouvrages, nous rencontrons les notations

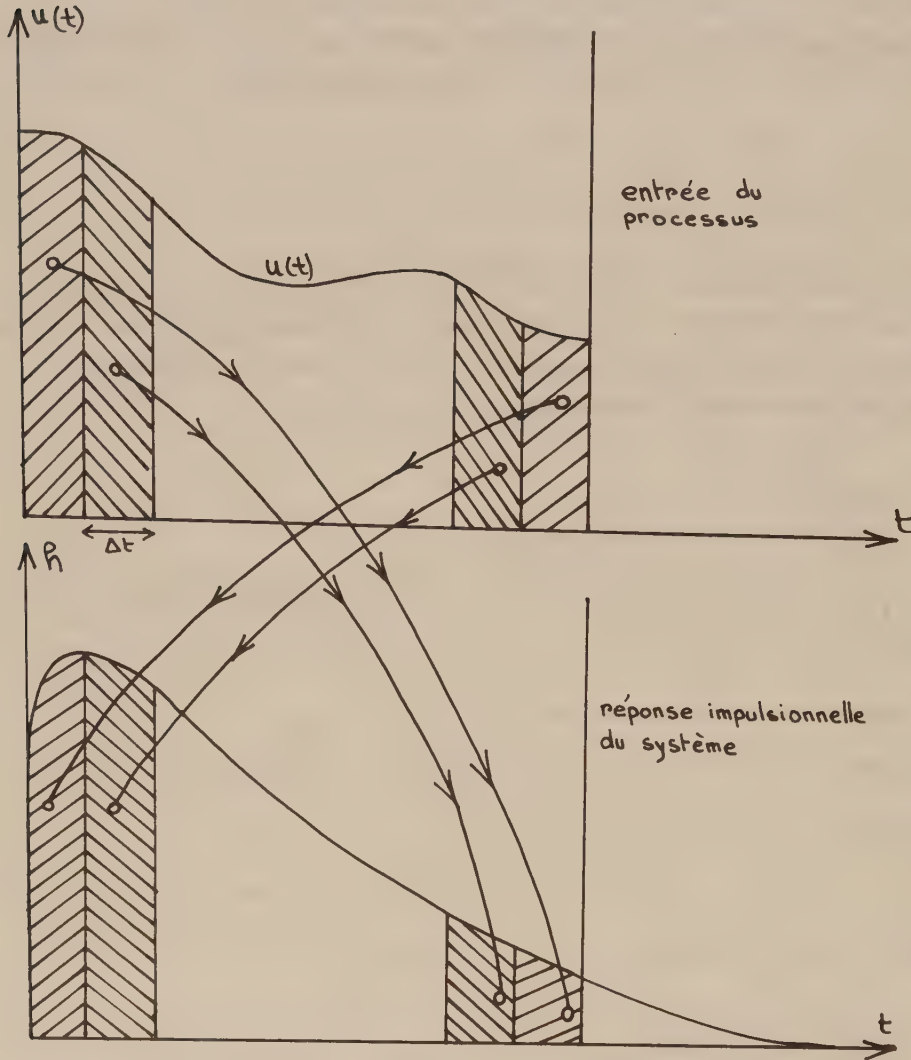
$$y(t) = \int_0^\infty h(t-\tau) u(\tau) d\tau \text{ ou } y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} h(t-\tau) u(\tau) d\tau \text{ ou encore } \int_{-\infty}^t h(t-\tau) u(\tau) d\tau$$

(*) P.R.B.S. = Pseudo - Random - Binary - Sequences

Ces diverses écritures sont naturellement exactes mais peuvent induire en erreur. En fait notre écriture implique que l'excitation était nulle avant l'origine des temps, ce qui résulte de la définition de la transformée de Laplace classique.

L'écriture $\int_0^{\infty}$ n'apporte rien de plus car il est bien évident qu'une entrée postérieure à l'instant t ne saurait contribuer à l'état du système à l'instant t . La borne inférieure infinie résulte de l'utilisation de la transformée de Laplace bilatérale.

Nous allons donner une interprétation physique de la convolution temporelle.



$h(t)$ représente la réponse impulsionnelle à une excitation δ de Dirac. Notons que l'horizon de cette réponse impulsionnelle peut être supérieur ou inférieur à t . Nous considérons l'excitation $u(t)$ comme une suite d'impulsions de largeur ΔT et de hauteur $u(k)$. Ainsi les contributions respectives des excitations $0, 1, \dots, n-1, n$ à l'état du système à l'instant t sont respectivement $0', 1', \dots, (n-1)', n'$.

$$\begin{array}{lcl}
 u(0) & \longrightarrow & u(0) h(t) \Delta T \\
 u(1) & \longrightarrow & u(\Delta T) h(t - \Delta T) \Delta T \\
 & \cdots & \\
 u(k) & \longrightarrow & u(k \Delta T) h(t - k \Delta T) \Delta T \\
 & \cdots & \\
 u(n-1) & \longrightarrow & u[(n-1) \Delta T] h[t - (n-1) \Delta T] \Delta T \\
 u(n) & \longrightarrow & u(n \Delta T) h(t - n \Delta T) \Delta T
 \end{array}$$

$$\sum_{k=0}^n u(k) \longrightarrow \sum_{k=0}^n u(k \Delta T) h(t - k \Delta T) \Delta T$$

Cette dernière sommation représente la convolution discrète de l'entrée échantillonnée par la séquence de pondération. Si le pas de discrétisation ΔT est suffisamment petit, le passage au continu redonne la signification physique de la convolution continue temporelle

$$y(t) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_{k=0}^n u(k \Delta T) h(t - k \Delta T) \Delta T = \int_0^t u(\tau) h(t - \tau) d\tau$$

Ainsi l'état de la sortie d'un processus physique à l'instant t dépend de la dynamique propre au système par l'intermédiaire de la réponse impulsionnelle et du passé du point de vue de l'excitation. Si H est l'horizon de la réponse impulsionnelle, toute excitation non nulle du système dans un passé plus récent que H contribue à l'état présent de la sortie.

II.212 - Le chromatographe en phase gazeuse en tant que processus physique -

Nous pouvons nous interroger sur l'application de ces concepts à la chromatographie. Le processus ici est constitué du chromatographe (injecteur-colonne-détecteur), la sortie $y(t)$ est l'enregistrement temporel obtenu à la sortie du capteur à ionisation de flamme dans notre cas. L'entrée $u(t)$ correspond au débit de matière dans la chambre d'injection. Il est important de souligner qu'une excitation $u(t)$ correspond à un changement de débit massique et non à un changement de la composition chimique des produits entrants.

Pour la plupart des processus industriels, l'excitation impulsionnelle est physiquement irréalisable, au contraire, en chromatographie, elle représente l'excitation la plus souvent adoptée par le chimiste. Il en résulte que le chromatogramme obtenu par injection liquide ou gazeuse impulsionnelle et qui est l'image de la composition du produit injecté, représente la réponse impulsionnelle du chromatographe.

L'hypothèse de linéarité pour le chromatographe signifie que si l'on double la quantité injectée, le signal chromatographique est d'amplitude double point par point. Si le débit d'injection reste en dessous du seuil de saturation de la colonne, cette hypothèse de linéarité est vérifiée.

II.22 - Transposition de la convolution temporelle en convolution de corrélation [28] [29]

$x(t)$ étant une variable aléatoire, nous assumons par la suite l'hypothèse fondamentale ergodique qui exprime que l'espérance mathématique temporelle est égale à l'espérance mathématique d'ensemble

$$E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x P(x) dx = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} x(t) dt$$

la fonction d'auto corrélation est par définition

$$\phi_{xx}(\tau) = E[x(t) x(t+\tau)] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} x(t) x(t+\tau) dt$$

on observe que l'auto corrélation d'un signal est muette en temps et fonction du décalage τ , l'auto corrélation est symétrique en τ : $\phi_{xx}(\tau) = \phi_{xx}(-\tau)$. Pour un signal aléatoire centré, on observera aussi que $\phi_{xx}(0) = \text{var}(x)$.

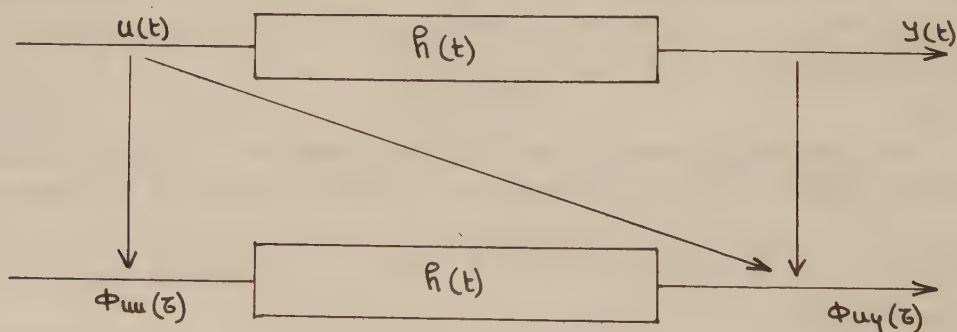
La fonction d'inter corrélation est par définition

$$\phi_{xy}(\tau) = E[x(t) y(t+\tau)] = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} x(t) y(t+\tau) dt$$

Attention, $\phi_{xy}(\tau) \neq \phi_{xy}(-\tau)$, mais, par contre, $\phi_{xy}(\tau) = \phi_{yx}(-\tau)$

L'obtention sur machine analogique d'une fonction d'auto ou de cross corrélation consiste à créer le retard pur τ , utiliser un multiplieur et un intégrateur, puis à faire un balayage en τ .

Le calcul des fonctions d'auto ou d'inter corrélation sur ordinateur, nécessite simplement deux boucles DO Fortran, une boucle externe de balayage en τ et une boucle interne de sommation temporelle



Le processus représenté par sa réponse impulsionnelle $h(t)$ étant linéaire, nous pouvons écrire

$$y(t) = \int_0^t h(t-\tau) u(\tau) d\tau = \int_0^t u(t-\tau) h(\tau) d\tau \quad (1)$$

D'après la définition de la fonction d'intercorrélation

$$\phi_{uy}(\eta) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} u(t) y(t+\eta) dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} u(t-\eta) y(t) dt \quad (2)$$

Nous remplaçons dans (2) $y(t)$ donné par sa valeur (1)

$$\phi_{uy}(\eta) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} u(t-\eta) \left[\int_0^t u(t-\tau) h(\tau) d\tau \right] dt = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \int_0^t u(t-\eta) u(t-\tau) h(\tau) dt d\tau$$

$$\phi_{uy}(\eta) = \int_0^t h(\tau) \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} u(t-\eta) u(t-\tau) dt \right] d\tau = \int_0^t h(\tau) \left[\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} u(t) u(t+\eta-\tau) dt \right] d\tau$$

$$\phi_{uy}(\eta) = \int_0^t h(\tau) \phi_{uu}(\eta-\tau) d\tau \quad (3)$$

(3) est analogue à (1) si on remplace η par t , d'où

$$y(t) = \int_0^t u(t-\tau) h(\tau) d\tau \quad \Longleftrightarrow \quad y(t) = u(t) \star h(t)$$

$$\phi_{uy}(t) = \int_0^t \phi_{uu}(t-\tau) h(\tau) d\tau \quad \Longleftrightarrow \quad \phi_{uy}(t) = \phi_{uu}(t) \star h(t)$$

Ces formules sont fondamentales pour la suite et nous les énonçons ainsi :

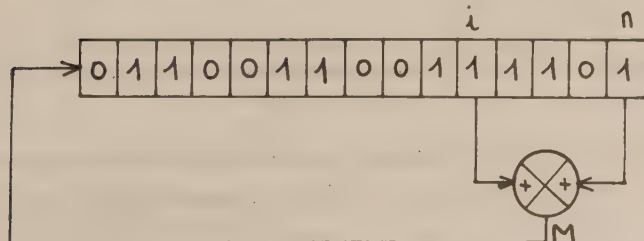
La réponse temporelle d'un processus linéaire s'obtient par convolution de l'entrée avec la réponse impulsionnelle du processus. De la même manière, la fonction d'intercorrélation entrée-sortie d'un processus linéaire s'obtient par convolution de l'auto corrélation de l'entrée avec la réponse impulsionnelle.

Le principe des méthodes d'identification par décorrélation apparaît alors nettement. L'excitation impulsionnelle d'un processus physique étant le plus souvent impossible, nous choisissons une entrée $u(t)$ dont l'auto corrélation est une impulsion (ou une suite d'impulsions), ainsi la réponse impulsionnelle sera l'intercorrélation entrée-sortie. Ceci justifie l'intérêt des séquences P.R.B.S. (= Pseudo Random Binary Sequences), (séquences binaires pseudo aléatoires) dont l'auto corrélation est approximativement une suite d'impulsions.

II.23 - Les séquences binaires pseudo aléatoires et leur application en chromatographie -

II.231 - Obtention et propriétés des P.R.B.S. [30] [31]

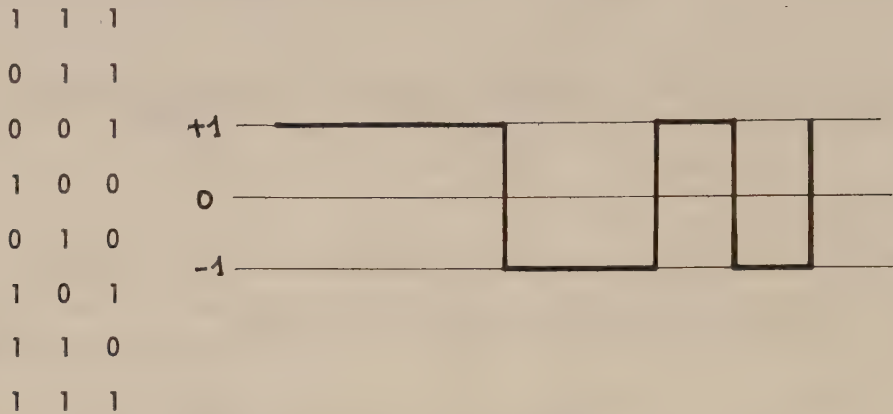
Nous utilisons un registre à décalage :



Le résultat de la disjonction donne le signal P.R.B.S. Si $\begin{cases} M=0 & u_k = -1 \\ M=1 & u_k = +1 \end{cases}$

La séquence de longueur maximale vaut $(2^N - 1) \Delta T$ où N est le nombre de bits du registre et ΔT le pas élémentaire de la séquence.

Prenons un exemple simple avec trois digits. Nous trouvons bien $2^3 - 1 = 7$ états, à condition toutefois de ne pas partir de l'état 0 0 0



Nous définissons deux séquences de longueur maximale S_1 et $S_2 = \overline{S_1}$

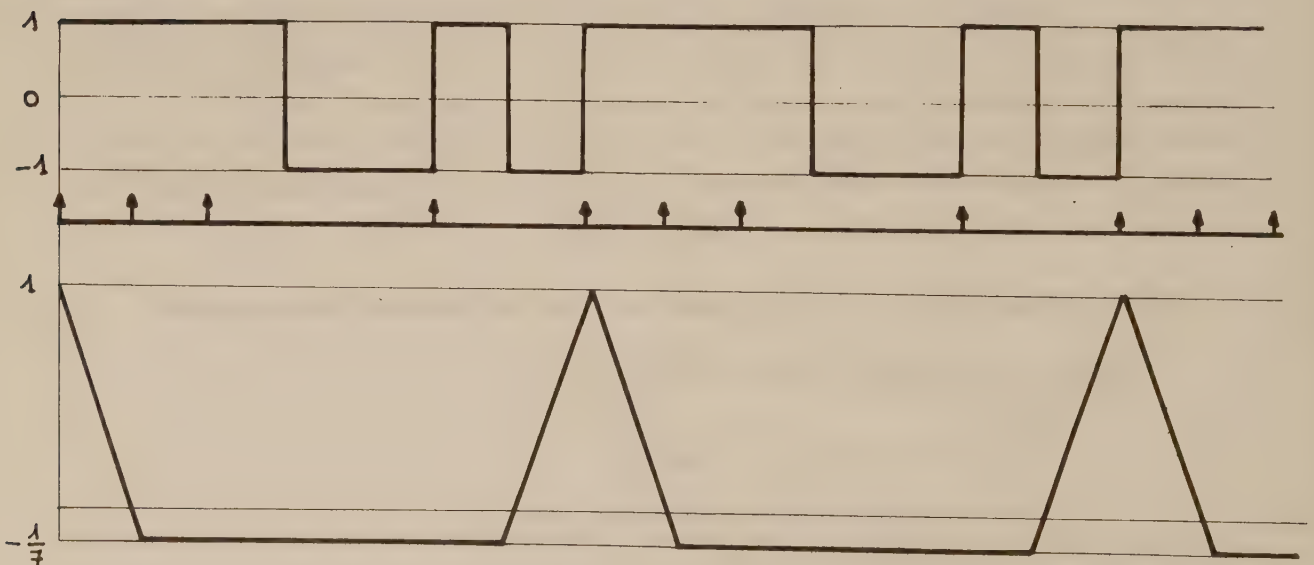
$$S_1 = [1 \ 1 \ 1 \ -1 \ -1 \ 1 \ -1]$$

$$S_2 = [-1 \ -1 \ -1 \ 1 \ 1 \ -1 \ 1]$$

La valeur moyenne du PRBS vaut $\frac{1}{7}$ pour S_1 et $-\frac{1}{7}$ pour S_2 , d'une manière générale, si N est le nombre de digits du PRBS, la valeur moyenne vaut $\pm \frac{1}{2^N - 1}$

Sur cet exemple simple, nous pouvons obtenir graphiquement la fonction d'auto corré-

lation



La fonction d'auto corrélation est donc une suite de triangles isocèles assimilables à des impulsions. Pour un PRBS à composante continue positive (ici $+\frac{1}{7}$) le niveau bas de l'auto corrélation est négatif (ici $-\frac{1}{7}$).

II.232 - Application à la chromatographie en phase gazeuse -

La commande $u(t)$ représente le débit massique de produits injectés dans la colonne et par suite $u(t) = -1$ n'a pas de sens physique. Par ailleurs, si nous injectons pendant $p \Delta T$ avec p ou ΔT trop grand, nous risquons de saturer la colonne et de sortir de la zone de linéarité du chromatographe. Nous appellerons dans la suite de l'exposé P R B S chromatographique, la séquence P R B S en 0 et 1, et P R B S normal la P R B S en -1 et $+1$. Ainsi pour $n = 3$

$$\text{P R B S normal } S_1 = [1 \quad 1 \quad 1 \quad -1 \quad -1 \quad 1 \quad -1]$$

$$\text{P R B S chromatographique } S'_1 = [1 \quad 1 \quad 1 \quad 0 \quad 0 \quad 1 \quad 0]$$

Ainsi dans l'exemple ci-dessus, les injections sont précisées sur la figure par le symbole $\uparrow$. Nous assimilons l'introduction de l'échantillon gazeux ou liquide et la vaporisation dans l'injecteur à une impulsion de commande $\delta U(t)$.

Paradoxalement, la chromatographie est l'un des rares systèmes où l'on sait faire une excitation impulsionnelle et le chromatogramme discrétisé obtenu lors de l'acquisition de données en ligne n'est autre que la séquence de pondération de la colonne. En chromatographie classique en ligne, chaque chromatogramme constitue une information sur la composition chimique du réacteur qui arrive de manière périodique (la période étant $>$ au temps de rétention de l'espèce chimique la plus lente) et avec un retard pur $T_1 + T_2$ (où T_1 est le retard pur dû à la ligne d'introduction automatique et T_2 le retard pur de la colonne).

L'injection en P R B S chromatographique dont nous allons préciser maintenant la mise en oeuvre ne permet pas de diminuer le retard sur l'information chimique, mais d'augmenter de manière considérable le nombre d'informations dont on dispose sur le système.

II.24 - Analyse chromatographique par décorrélation d'injections en P R B S -

II.241 - Chromatographie en simulation numérique -

Si nous injectons une espèce chimique seule et que nous supposons le signal chromatographique gaussien et non bruité

$$y_1 = \frac{1}{\sigma_1 \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_1}{\sigma_1} \right)^2} \quad \text{avec, par conséquent} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} y_1 dt = 1$$

t_1 représente le temps de rétention de l'espèce chimique et σ_1 l'écart type.

Soient n espèces chimiques ayant respectivement pour temps de rétention ($t_1, t_2, \dots, t_i, \dots, t_n$) et pour fractions massiques ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_n$).

L'équation du chromatogramme s'écrit

$$y(t) = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t - t_i}{\sigma_i} \right)^2}$$

de telle sorte que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(t) dt = \sum_{i=1}^n \alpha_i \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-t_i}{\sigma_i} \right)^2} dt \right] = \sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$$

Pour préparer l'injection en P B R S , nous envisageons maintenant les injections consécutives d'échantillons sans attendre la sortie des précédents .

Soient

$i = 1, p$ l'indice sur les injections

$i = 1, n$ l'indice sur les espèces chimiques

$\underline{\tau}^T = [\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_i, \dots, \tau_p]$ le vecteur des instants d'injection

$\underline{t}^T = [t_1, t_2, \dots, t_i, \dots, t_n]$ le vecteur des temps de rétention

p injections de n produits équivaut à 1 injection de $p \times n$ produits avec un vecteur des temps de rétention

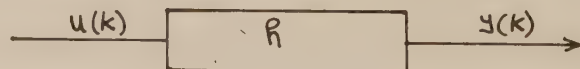
$$\begin{bmatrix} \tau_1 + t_1 \\ \tau_1 + t_2 \\ \dots \\ \tau_1 + t_n \\ \dots \\ \tau_i + t_1 \\ \dots \\ \tau_i + t_n \\ \dots \\ \tau_p + t_1 \\ \dots \\ \tau_p + t_n \end{bmatrix}$$

Ainsi le signal de sortie $y(t)$ s'exprime par

$$y(t) = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{t-t_i-\tau_j}{\sigma_i} \right)^2}$$

C'est cette dernière relation que nous avons utilisée lors de la simulation numérique destinée à confirmer l'intérêt de l'injection en P.R.B.S.

II.242 - Obtention de la séquence de pondération par décorrélation avec entrée en P.R.B.S. normaux -



$$\text{En continu } y(t) = \int_0^t h(\tau) u(t-\tau) d\tau = \int_0^t u(\tau) h(t-\tau) d\tau$$

Si T est la période de base du P.R.B.S., nous pouvons décomposer l'intégrale de convolution selon l'expression

$$y(t) = \sum_k \int_{kT}^{(k+1)T} u(\tau) h(t-\tau) d\tau$$

En raison du caractère impulsionnel de l'injection chromatographique

$$u(0) = \delta \text{ de Dirac}$$

$$u(\tau) = 0 \text{ pour } \tau \neq 0$$

donc $y(k) = \sum_{i=1}^k h_i u(k-i)$ et ceci quel que soit T. Par suite, la méthode de décorrélation nous donnera de manière rigoureuse et non approchée le chromatogramme. Soit $\mathcal{E} = N\Delta$ l'horizon de la séquence de pondération qui doit être $\leq$ à la période du P.R.B.S.

En régime permanent, la convolution s'écrit :

$$y(1) = h(1) u(0) + h(2) u(-1) + \dots + h(N) u(1-N)$$

$$y(2) = h(1) u(1) + h(2) u(0) + \dots + h(N) u(2-N)$$

$$y(N) = h(1) u(N-1) + h(2) u(N-2) + \dots + h(N) u(0)$$

Soit :

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{c} y(1) \\ y(2) \\ \vdots \\ y(N) \end{array} \right| = \left| \begin{array}{cccc} u(0) & u(-1) & \dots & u(1-N) \\ u(1) & u(0) & \dots & u(2-N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u(N-1) & u(N-2) & \dots & u(0) \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} h(1) \\ h(2) \\ \vdots \\ h(N) \end{array} \right| \\ (N \times 1) \qquad \qquad (N \times N) \qquad \qquad (N \times 1) \end{array}$$

Soit en notation condensée $\underline{y} = U \underline{h}$.

L'obtention de la séquence de pondération $\underline{h}$ peut résulter d'une inversion de U mais cette solution conduit souvent à des instabilités numériques.

$$\text{Ecrivons } \underline{\phi} = U^T \underline{y} = U^T U \underline{h}$$

où $\underline{\phi} = U^T \underline{y}$ est le vecteur d'intercorrélation

$U^T U =$ matrice d'autocorrélation

dès lors

$$\underline{h} = (U^T U)^{-1} \underline{\phi} = \frac{1}{N+1} (T + I) \underline{\phi}$$

où T est une matrice carrée (N x N) pleine de 1

I la matrice unitaire (N x N)

Le calcul de $(U^T U)^{-1}$ qui résulte des propriétés des P.R.B.S. est donné en annexe.

II.243 - Application à l'analyse chromatographique quasi continue par injection en P.R.B.S. chromatographique -

L'avantage de l'excitation en P.R.B.S. et de la décorrélation sur une déconvolution classique, résulte des particularités du P.R.B.S. normal en $(-1, +1)$. Malheureusement le P.R.B.S.

chromatographique en (1,0) ne possède pas les propriétés du P.R.B.S. normal. Il était toutefois plausible de chercher à tirer profit de particularités analogues.

Solution N° 1 - Nous conservons la notation U pour la matrice d'autocorrélation avec P.R.B.S. normal et notons U' la matrice d'auto corrélation avec le P.R.B.S. chromatographique

$$U' = \frac{1}{2}(U + T)$$

$$\underline{y} = U' \underline{h} = \frac{1}{2}(U + T)\underline{h}$$

$$\underline{\phi}' = U^T \underline{y} = \frac{1}{2} U^T U \underline{h} + \frac{1}{2} U^T T \underline{h}$$

$$(U^T U)^{-1} \underline{\phi}' = \frac{1}{2} \underline{h} + \frac{1}{2} (U^T U)^{-1} U^T T \underline{h} \text{ avec } (U^T U)^{-1} = \frac{1}{N+1} (T + I)$$

d'où

$$\frac{1}{N+1} (T+I) \underline{\phi}' = \frac{1}{2} \underline{h} + \frac{1}{2} \frac{1}{N+1} (T+I) U^T T \underline{h}$$

$$\frac{2}{N+1} (T+I) \underline{\phi}' = \underline{h} + \underbrace{\frac{1}{N+1} T U^T T \underline{h}}_A + \underbrace{\frac{1}{N+1} U^T T \underline{h}}_B$$

$$T \underline{h} = \left(\sum_{i=1}^N h_i \right) \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \uparrow \\ N \\ \downarrow \end{matrix} = \mathcal{H} \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{bmatrix} = \mathcal{H} \underline{c}$$

où $\mathcal{H}$ est le scalaire $\sum h_i$ (somme totale des aires des pics), $\underline{c}$ un vecteur colonne $N \times 1$ plein de 1.

$$\frac{1}{N+1} U^T T \underline{h} = \frac{\mathcal{H}}{N+1} U^T \underline{c} = \frac{1}{N+1} \mathcal{H} \underline{c} \text{ puisque l'on a un P.R.B.S. à composante continue positive, d'où}$$

$$\frac{2}{N+1} (T+I) \underline{\phi}' = \underline{h} + \frac{1}{N+1} \mathcal{H} T \underline{c} + \frac{1}{N+1} \mathcal{H} \underline{c} = \underline{h} + \frac{N}{N+1} \mathcal{H} \underline{c} + \frac{\mathcal{H}}{N+1} \underline{c} = \underline{h} + \mathcal{H} \underline{c}$$

et

$$\underline{h} = \frac{2}{N+1} (T+I) \underline{\phi}' - \mathcal{H} \underline{c}$$

Cette relation permet d'obtenir la séquence de pondération $\underline{h}$ du chromatographe, c'est-à-dire le chromatogramme. Rappelons les notations :

N = longueur de la séquence P.R.B.S. et qui représente aussi la longueur de la réponse impulsionnelle identifiée ($N >$ au temps de rétention de l'espèce chimique la plus lente)

T = matrice $N \times N$ pleine de 1

I = matrice $N \times N$ unitaire

$\underline{h}$ = chromatogramme discrétisé

$\underline{c}$ = vecteur colonne plein de 1 de dimension $N \times 1$

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h_i \quad \text{aire totale du chromatogramme}$$

Il nous reste à déterminer $\mathcal{H}$. Or $h(1)$ ou $h(N) = 0$: en effet le temps de rétention de la première espèce chimique est non nul, d'où

$$h(1) = 0 = \frac{2}{N+1} (2 \phi'(1) + \phi'(2) + \dots + \phi'(N)) - \mathcal{H}$$

$$\mathcal{H} = \frac{2}{N+1} \left[2 \phi'(1) + \sum_{i=2}^N \phi'(i) \right]$$

et finalement

$$\underline{h} = \frac{2}{N+1} \left[(T+I) \underline{\phi}' - (2 \phi'_1 + \sum_{i=2}^N \phi'(i)) \underline{e} \right] \quad T+I = \begin{bmatrix} 2 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & 2 & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \dots & 2 \end{bmatrix}$$

avec $T = \begin{bmatrix} \overset{N}{\longleftrightarrow} & \uparrow \\ 1 & N \\ \downarrow & \\ \vdots & \vdots \\ 1 & N \\ \downarrow & \end{bmatrix}$ $\underline{\phi}' = U^T \underline{y}$

$\underline{e} = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}$ $\uparrow N$

$$U = 2 U' - T$$

où U' est la matrice P.R.B.S. chromatographique

Solution N° 2 - Calcul de l'inverse de $(U'^T U')$ où U' est la matrice d'autocorrélation avec P.R.B.S. chromatographiques.

$$U' = \frac{1}{2} U + \frac{1}{2} T$$

$$U'^T = \frac{1}{2} U^T + \frac{1}{2} T$$

$$(U'^T U') = \frac{1}{4} [U^T U + U^T T + T U + T^2]$$

avec $\begin{cases} U^T T = T U = T \\ T^2 = N T \end{cases} \implies (U'^T U') = \frac{1}{4} [U^T U + (N+2)T]$

$$(U'^T U') = \frac{1}{4} \left\{ \begin{bmatrix} N & & & -1 \\ & \ddots & & \\ & & N & \\ -1 & & & N \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} N+2 & \dots & N+2 \\ \vdots & & \vdots \\ N+2 & \dots & N+2 \end{bmatrix} \right\} = \frac{1}{4} \begin{bmatrix} 2N+2 & & & N+1 \\ & \ddots & & \\ & & 2N+2 & \\ N+1 & & & 2N+2 \end{bmatrix} = \frac{1}{4} (N+1) [T+I]$$

Nous avons démontré en annexe que

$$\frac{1}{N+1} (T+I) = (U'^T U')^{-1} = [(N+1)I - T]^{-1}$$

$$[T+I]^{-1} = \frac{1}{N+1} [(N+1)I - T]$$

$$(U^T U)^{-1} = \frac{4}{(N+1)^2} [(N+1)I - T] = \frac{4}{(N+1)^2} \begin{bmatrix} N & & & \\ & -1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & -1 & N \end{bmatrix}$$

$\underline{h}$ est alors obtenu par

$$\underline{y} = U^T \underline{h} \quad \text{et} \quad U^T \underline{y} = (U^T U) \underline{h} \quad \text{et} \quad \underline{h} = (U^T U)^{-1} U^T \underline{y}$$

Cette méthode présente sur la précédente, l'avantage de ne pas utiliser $h(0) = 0$, ce qui peut être ennuyeux si le signal réel y est bruité. Nous avons donc retenu cette seconde solution.

II.244 - Résultats expérimentaux -

Nous avons traité la simulation numérique de chromatogrammes avec 1, 2, 6, 15, puis n pics supposés gaussiens et non bruités. L'hypothèse gaussienne n'est absolument pas impérative et le cas d'un signal bruité sera étudié ultérieurement. Dans l'étape suivante, nous avons simulé des chromatogrammes correspondant à des injections se chevauchant. Puis nous avons utilisé les séquences P.R.B.S. pour générer des injections aléatoires et nous avons enregistré la sortie correspondante (en général sortie correspondant à 96 injections). L'utilisation des relations matricielles établies ci-dessus nous a permis de reconstituer les séquences de pondérations, autrement dit, les 96 chromatogrammes. En raison du temps de calcul nécessaire à la simulation de la sortie $y(t)$ et non à la décorrélation proprement dite, l'exemple le plus complexe que nous ayons traité à ce jour correspond à 96 injections d'un mélange de 15 espèces chimiques non complètement séparées.

Nous observerons sur la figure N° II la périodicité égale à une longueur de P.R.B.S. du signal de sortie en régime permanent. Les transitoires s'achèvent avec l'élution du dernier pic résultant de la première injection (point A de la figure II). Le régime permanent s'achève au niveau de la sortie du premier pic de la première injection ne s'étant pas produite dans l'ordre séquentiel du P.R.B.S. (point B de la figure II).

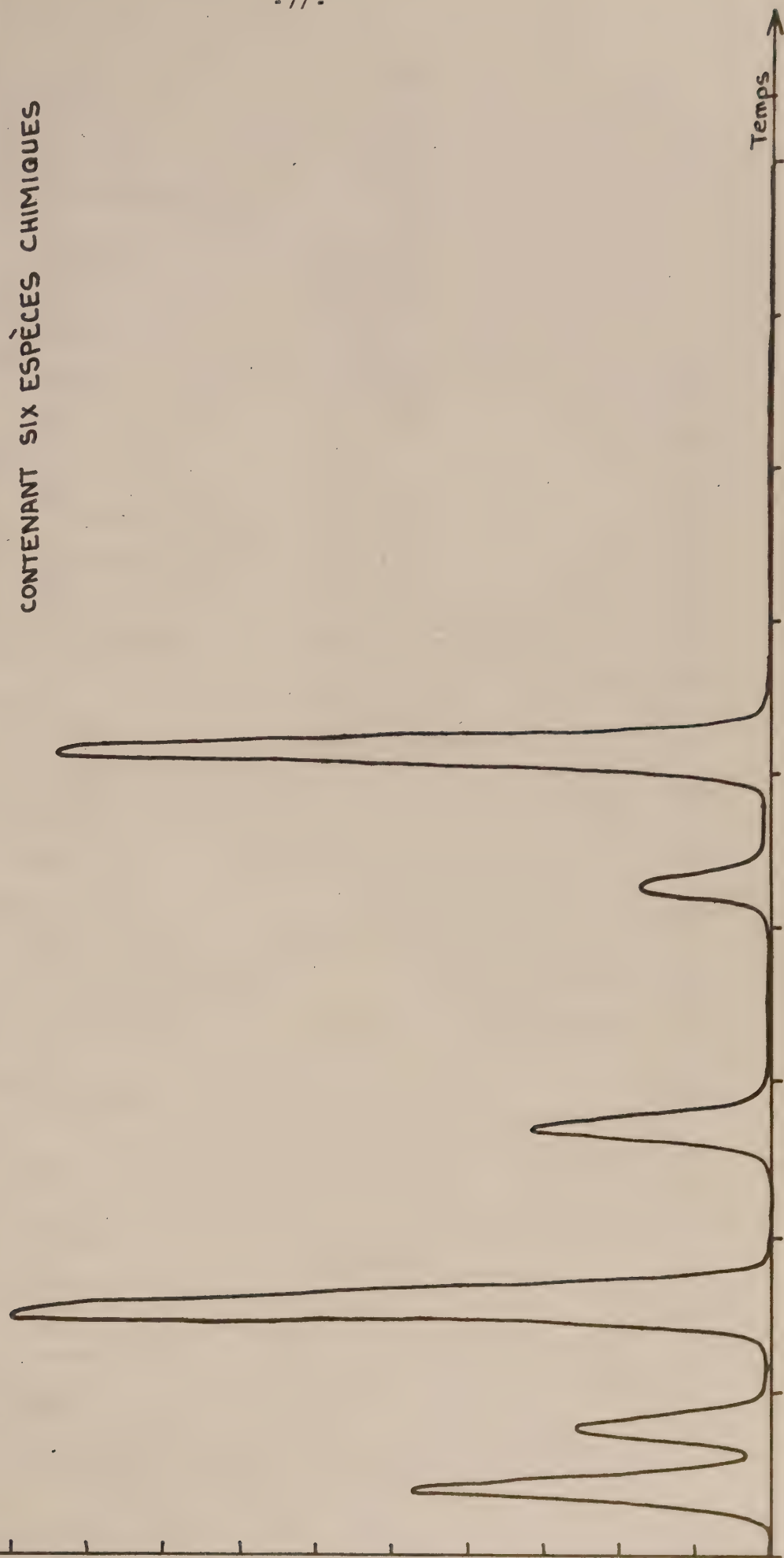
Les figures III et IV représentent les chromatogrammes obtenus par décorrélation de 96 injections en P.R.B.S. de 7 puis 15 constituants. Nous attirons l'attention sur l'exemple de la figure IV où la présence de nombreux épaulements et pics mal séparés montre la puissance de la technique de décorrélation.

La caractérisation d'un pic est liée au nombre de points le définissant, donc au pas de décorrélation. Dans certains cas, le pas de décorrélation qui, en règle générale, est égal à la période de base du P.R.B.S., peut, s'il est trop grand, conduire à une mauvaise définition des pics qui présentent alors une silhouette anguleuse. Nous avons remédié à cet inconvénient en pratiquant un balayage plus fin qui prélève plusieurs points sur une unité de base de la séquence P.R.B.S.

Signal de sortie

FIG N° I

SIMULATION NUMERIQUE D'UN CHROMATOGRAMME
CONTENANT SIX ESPÈCES CHIMIQUES



↑ Signal de sortie

FIG N° II
95 INJECTIONS EN P.R.B.S. D'UN MELANGE
DE DEUX ESPECES CHIMIQUES

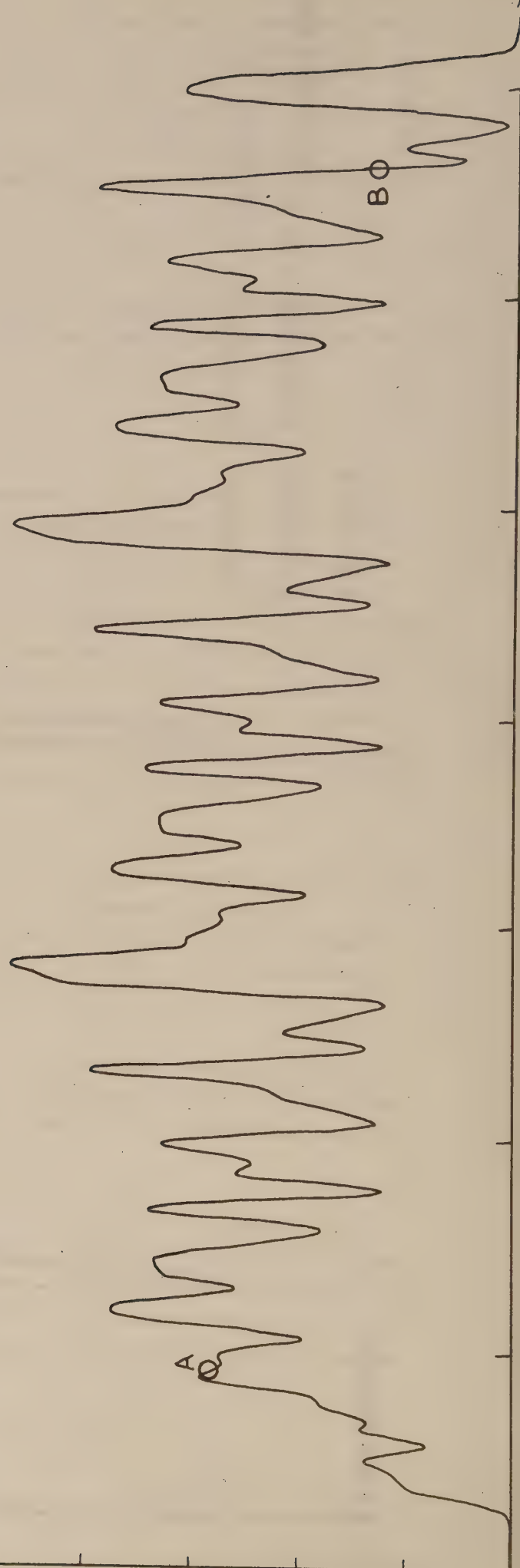


FIG N° III
CHROMATOGRAMME OBTENU PAR
DECORRELATION DE 96 INJECTIONS
P.R.B.S. DE SEPT CONSTITUANTS

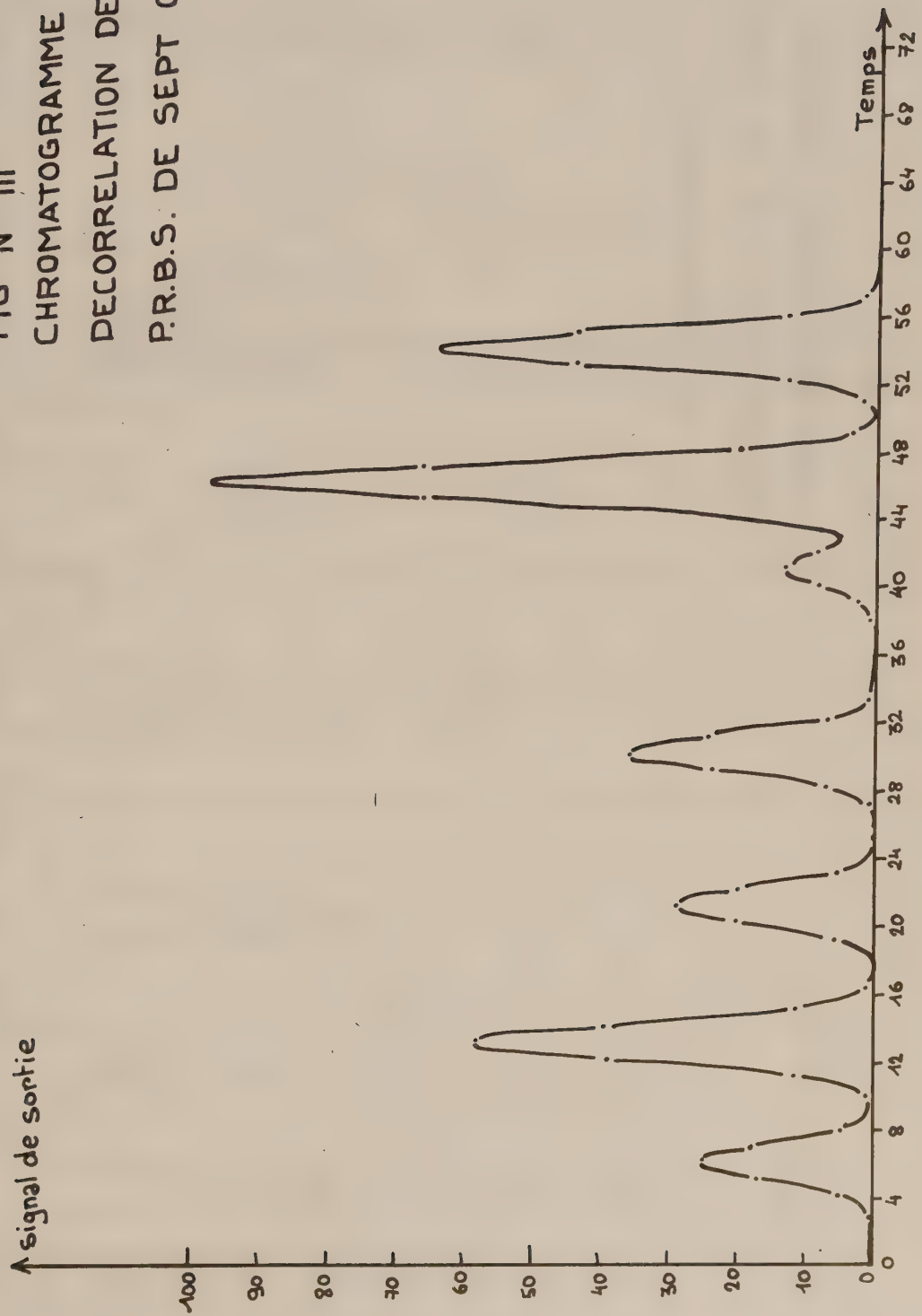
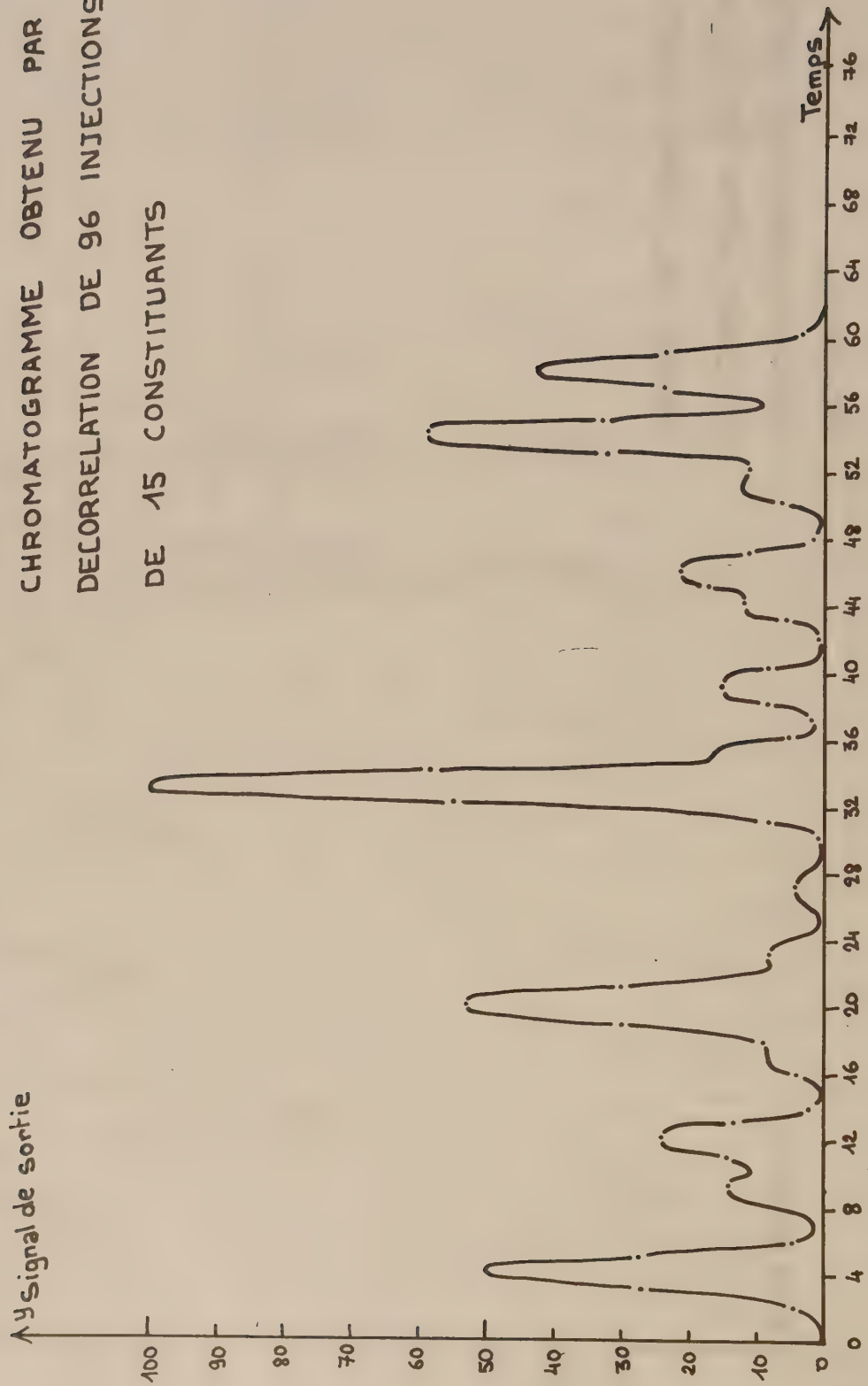


FIG N° IV
CHROMATOGRAMME OBTENU PAR
DECORRELATION DE 96 INJECTIONS
DE 15 CONSTITUANTS



II.25 - Cas des signaux chromatographiques bruités et avec dérive de la ligne de base -

II.251 - Décorrélation d'un chromatogramme en présence d'un bruit centré non corrélé -

Si le signal chromatographique est parfaitement déterministe, nous avons établi

$$\underline{y} = U' \underline{h} \text{ avec } \underline{h} = (U'^T U')^{-1} U'^T \underline{y}$$

Si le signal est bruité, posons

$$\underline{z} = \underline{y} + \underline{b}$$

La séquence de pondération devient $\underline{g}$ tel que

$$\underline{z} = U' \underline{g}$$

$$\underline{y} + \underline{b} = U' \underline{g}$$

$$U'^T \underline{y} + U'^T \underline{b} = (U'^T U') \underline{g}$$

$$\underline{g} = (U'^T U')^{-1} U'^T \underline{y} + (U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b}$$

$$\underline{g} = \underline{h} + (U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b}$$

Le chromatogramme discrétisé est égal au chromatogramme déterministe plus un terme correctif aléatoire. Physiquement, il est plausible d'écrire que le bruit de fond est non corrélé avec l'entrée, donc

$$E [(U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b}] = \underline{0}$$

$$E (\underline{g}) = \underline{h}$$

Ceci établit que le résultat de la décorrélation est un chromatogramme non biaisé. Calculons la variance de $\underline{g}$

$$M = E \{ [\underline{g} - E(\underline{g})] [\underline{g} - E(\underline{g})]^T \} = E \{ [(U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b}] [(U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b}]^T \}$$

$$M = E \{ (U'^T U')^{-1} U'^T \underline{b} \underline{b}^T U' (U'^T U')^{-1} \}$$

$$E [\underline{b} \underline{b}^T] = a^2 \underline{1} \text{ où } a \text{ est l'écart type sur le bruit et } \underline{1} \text{ la matrice unitaire } (N \times N)$$

$$M = a^2 (U'^T U')^{-1}$$

$$M = \frac{4 a^2}{(N+1)^2} \begin{bmatrix} N & & & \\ & N & & \\ & & \ddots & \\ & & & N \\ -1 & & & & -1 \end{bmatrix} \quad (\text{cf solution N° 2 page 76})$$

Les g_i , g_j sont faiblement corrélés. Calculons le rapport des écarts types sur le signal et sur le bruit

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_b} = \left[\frac{4 a^2 N}{(N+1)^2 a^2} \right]^{\frac{1}{2}} = \frac{2 \sqrt{N}}{N+1} \approx \frac{2}{\sqrt{N}}$$

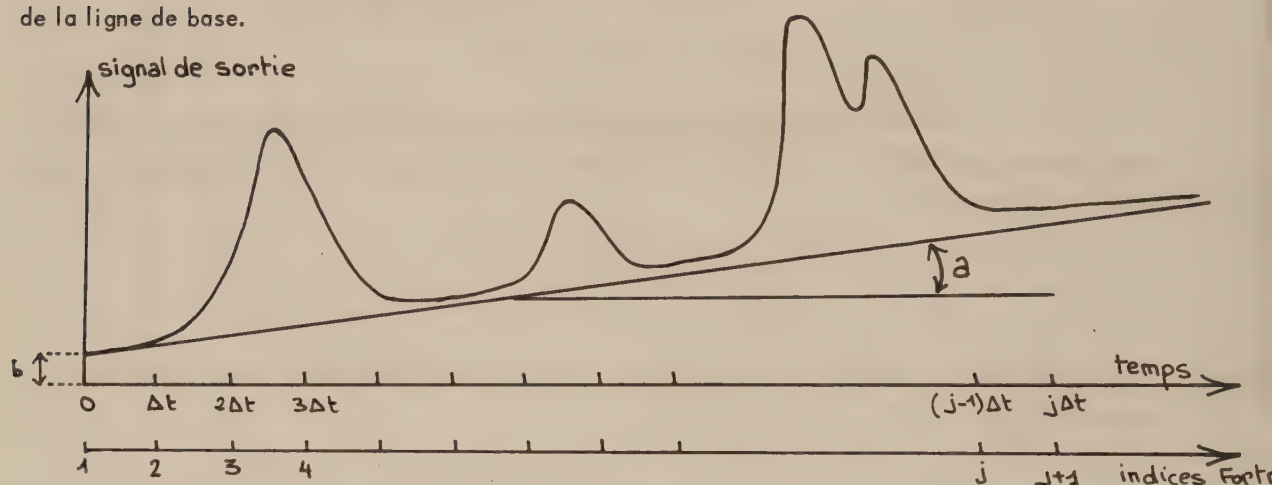
N est généralement assez grand (par exemple pour un P.R.B.S. à 6 digits $N = 63$)

$$\text{alors } \frac{\sigma_g}{\sigma_b} \approx \frac{2}{8} = \frac{1}{4}$$

Le bruit de fond du chromatographe est donc atténué en écart type dans le rapport $\frac{2}{\sqrt{N}}$ par l'opération de décorrélation. Ce résultat intéressant du point de vue pratique est vérifié en comparant les figures V et VII qui représentent respectivement la sortie d'un chromatographe avec bruit gaussien et dérive linéaire de la ligne de base, et le chromatogramme obtenu par décorrélation avec correction de dérive de la ligne de base. Les bruits sont comparables sur les figures alors que le rapport des échelles est de 4. Nous attirons l'attention sur le profit qui peut être tiré de cette remarque en vue de trouver une réponse impulsionnelle d'un système fortement bruité. L'écart type du bruit peut encore être diminué en faisant une moyenne d'ensemble sur de nombreux chromatogrammes décorrélés.

II.252 - Décorrélation d'un chromatogramme en présence d'une dérive linéaire de ligne de base -

Nous allons établir les formules de correction dans l'hypothèse d'une dérive linéaire de la ligne de base.



Notons $\tilde{y}$ et $\tilde{\phi}$ les vecteurs de sortie et d'intercorrélation dans l'hypothèse d'une dérive de la ligne de base.

$$\tilde{y}_i = y_i + ax(i-1) + b$$

$$\phi_k = \sum_{i=1}^N U_i y_{i+k-1}$$

$$\tilde{\phi}_k = \sum_{i=1}^N U_i \tilde{y}_{i+k-1}$$

$$\tilde{\phi}_k = \sum_{i=1}^N U_i \tilde{y}_{i+k-1} = \sum_{i=1}^N [U_i [y_{i+k-1} + ax(i+k-2) + b]]$$

$$\tilde{\phi}_k = \sum_{i=1}^N U_i y_{i+k-1} + \sum_{i=1}^N U_i ax + \sum_{i=1}^N U_i ak - 2a \sum_{i=1}^N U_i + b \sum_{i=1}^N U_i$$

$$\tilde{\phi}_k = \phi_k + a \sum_{i=1}^N i U_i + (ak - 2a + b) \left(\sum_{i=1}^N U_i \right) = \phi_k + \left(\frac{N+1}{2} a \right) k - \frac{N+1}{2} 2a + \frac{N+1}{2} b + a \sum_{i=1}^N i U_i$$

$$\text{Soit } \tilde{\phi}_k = \phi_k + a_1 + a_2 k$$

avec

$$a_1 = a\alpha + \frac{N+1}{2}(b - 2a)$$

$$a_2 = \frac{N+1}{2} a$$

$$\alpha = \sum_{i=1}^N i U_i$$

$$\tilde{h} = \frac{4}{(N+1)^2} \begin{vmatrix} N & & & -1 \\ & \ddots & & \\ & & N & \\ -1 & & & \end{vmatrix} \tilde{\phi}$$

$$\tilde{h}_k = \frac{4}{(N+1)^2} \left[N \tilde{\phi}_k - \sum_{i=1}^{k-1} \tilde{\phi}_i - \sum_{i=k+1}^N \tilde{\phi}_i \right]$$

$$\tilde{h}_k = \frac{4}{(N+1)^2} \left[N \phi_k + N a_1 + N a_2 k - \sum_{i=1}^{k-1} (\phi_i + a_1 + i a_2) - \sum_{i=k+1}^N (\phi_i + a_1 + i a_2) \right]$$

$$\tilde{h}_k = h_k + \frac{4}{(N+1)^2} \left[N a_1 + N a_2 k - \sum_{i=1}^{k-1} a_1 - \sum_{i=1}^{k-1} i a_2 - \sum_{i=k+1}^N a_1 - \sum_{i=k+1}^N i a_2 \right]$$

$$\tilde{h}_k = h_k + \frac{4}{(N+1)^2} \left[a_1 - a_2 \frac{N(N+1)}{2} + (N+1) a_2 k \right]$$

$$\begin{aligned} \tilde{h}_k &= h_k + \rho + \sigma k \\ \text{avec } \rho &= \frac{4}{(N+1)^2} a \sum_{i=1}^N i U_i - N a - (2a - b) \frac{2}{N+1} \\ \sigma &= 2a \end{aligned}$$

L'application de ces relations de correction nous permet d'obtenir le véritable chromatogramme malgré la dérive. Toutefois, on observe ici que la pente du chromatogramme est double de la dérive. Ceci est vérifié sur les figures V, VI, VII.

La figure V montre la sortie en présence de bruit et d'une dérive de ligne de base.

La figure VI donne le chromatogramme décorrélé sans correction de dérive et montre la grande sensibilité de la méthode à une perturbation en dérive.

La figure VII montre comment l'application des formules précédentes permet d'obtenir le bon chromatogramme malgré la dérive.

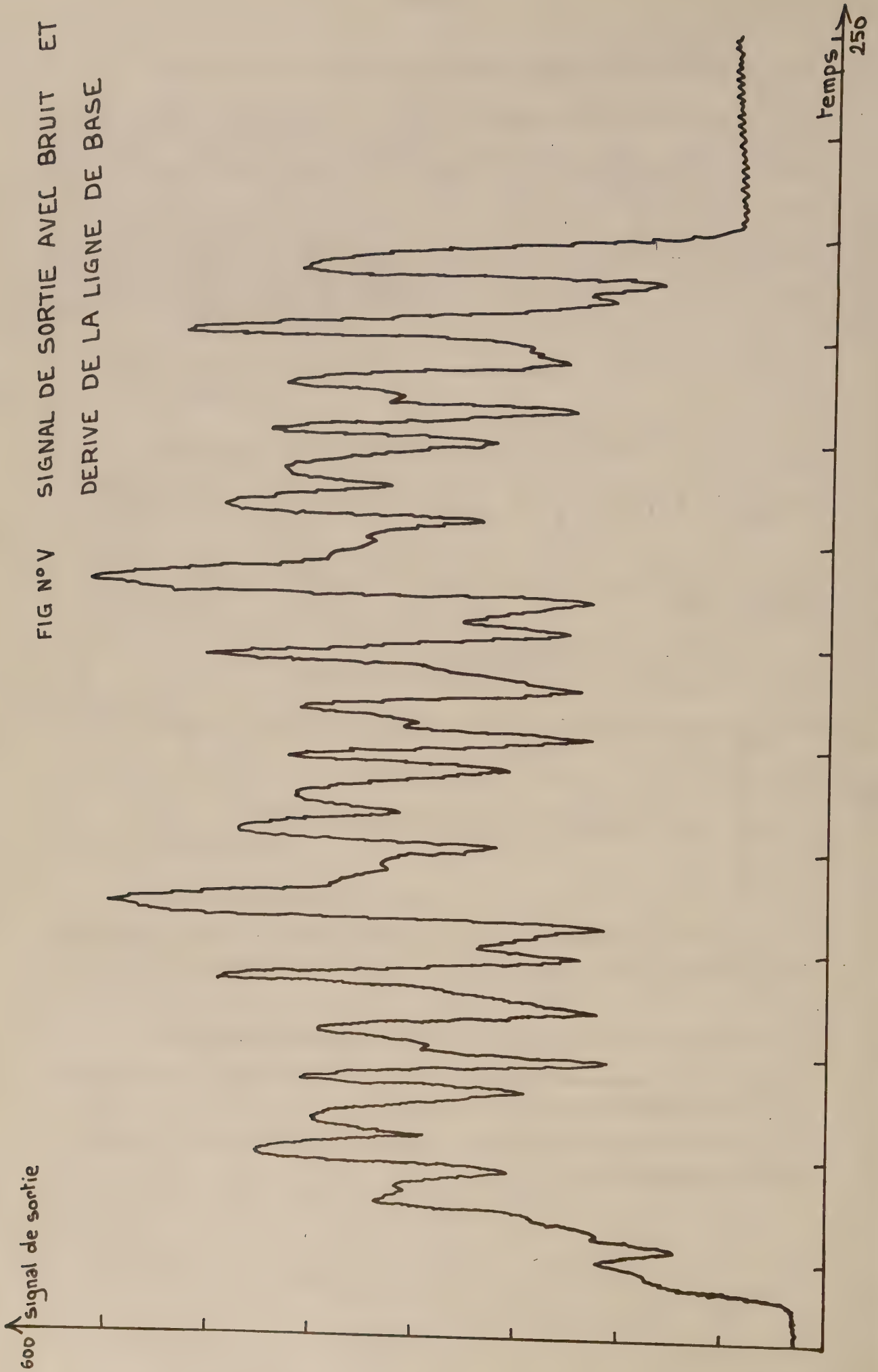


FIG N° VI
CHROMATOGRAMME DÉCORRÉLÉ
SANS CORRECTION DE DÉRIVE

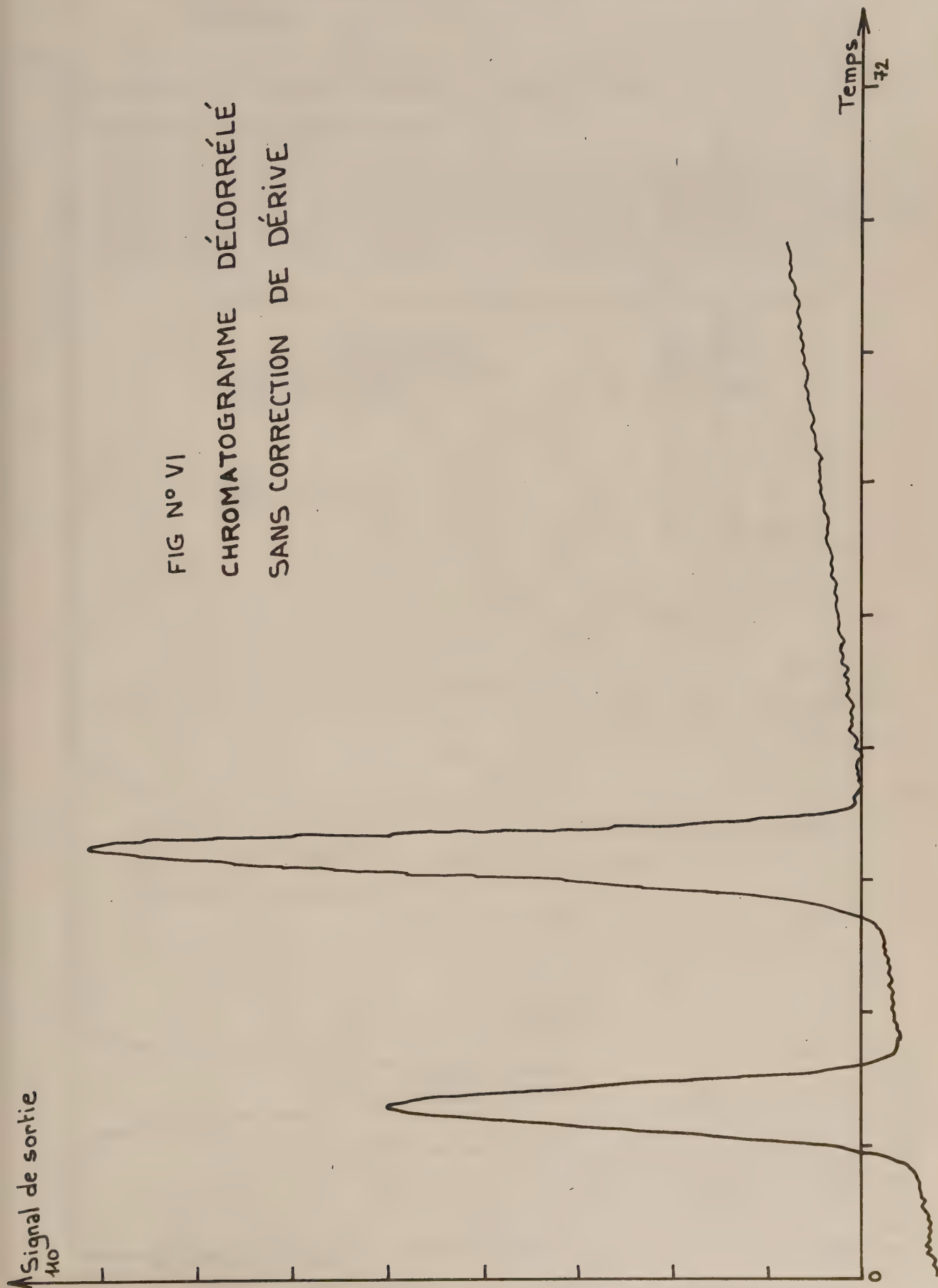
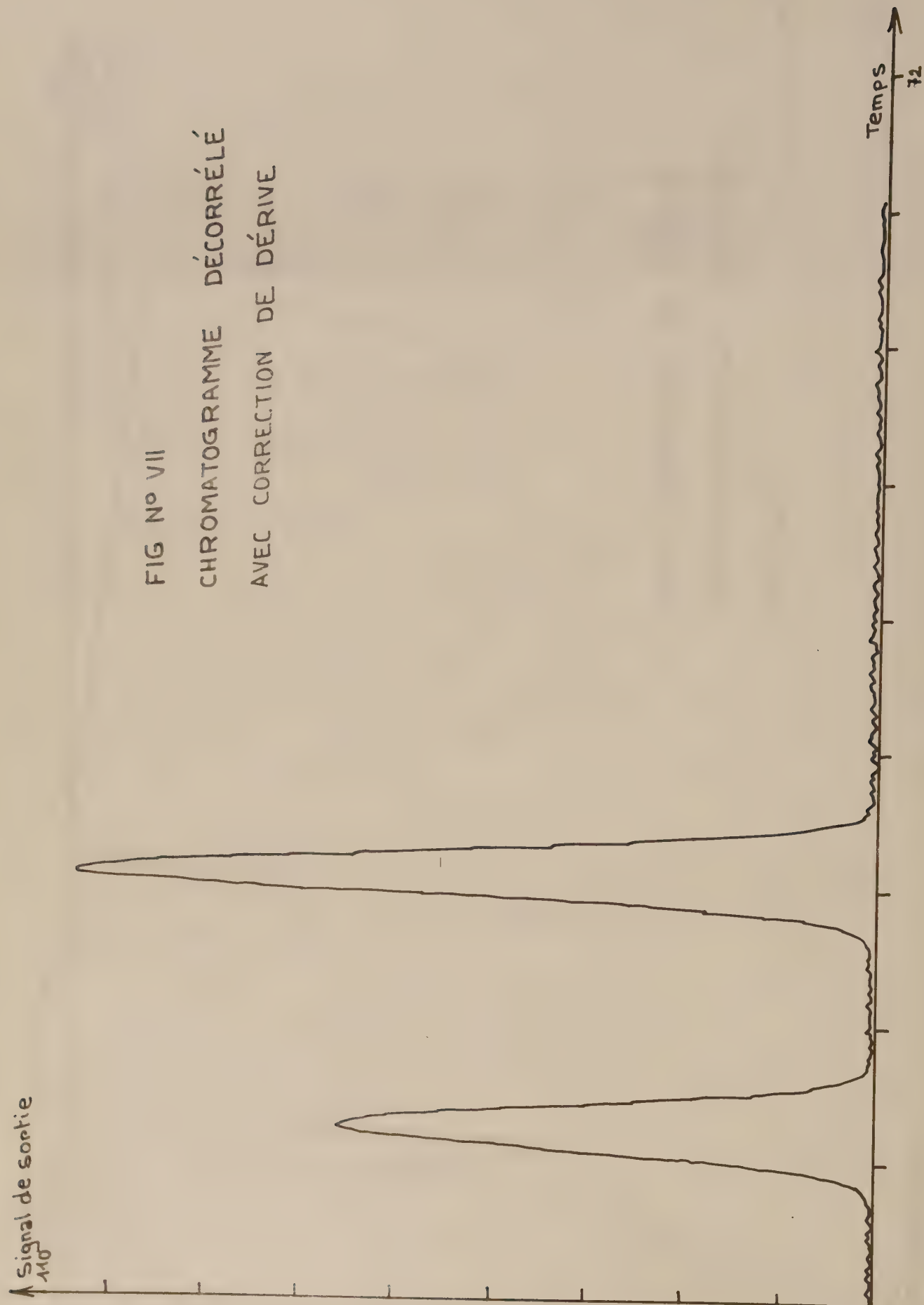


FIG N° VII
CHROMATOGRAMME DÉCORRÉLÉ
AVEC CORRECTION DE DÉRIVE

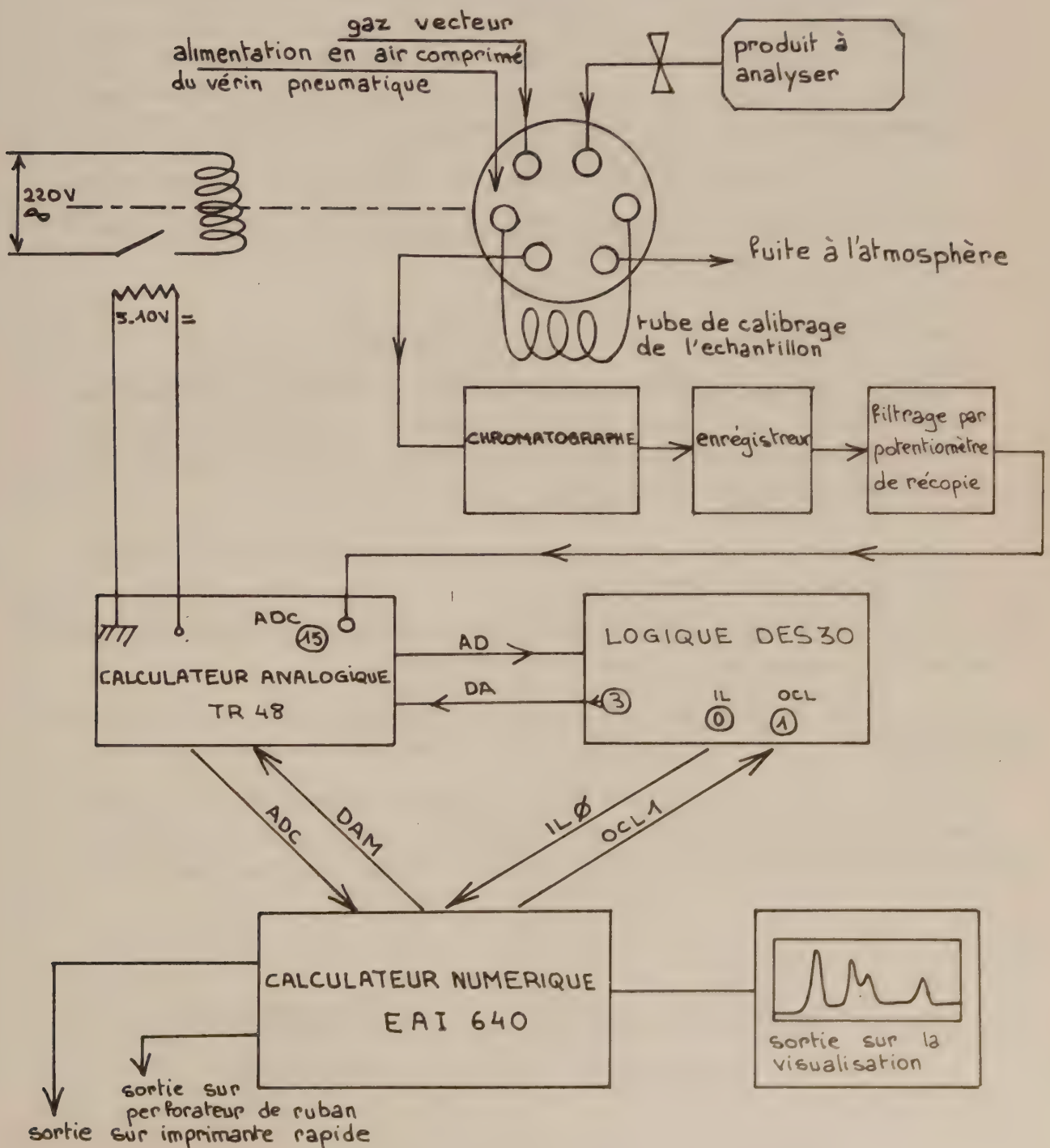


II.26 - Mise en oeuvre sur chromatographe réel en ligne sur l'ensemble hybride - résultats expérimentaux -

La mise en oeuvre de la méthode de chromatographie rapide par injection en séquences binaires pseudo aléatoires a été faite dans les conditions suivantes :

- chromatographe Varian Aerograph 1520 1 B
- détecteur à ionisation de flamme
- colonne chromatographique 15 pieds 1/8" garnie 16 % DC 200 + 5 % Bentone 34 sur chromosorb W 80/100
- produit analysé : butane commercial contenant 6 espèces chimiques : propane, butane et isobutane, butènes..
- ensemble de calcul hybride EAI : ordinateur 640 - 16 k mots de 16 bits - logique DES 30 - analogique TR 48 .

L'organisation de la manipulation en ligne est décrite sur la figure ci-dessous :



Le calculateur construit en premier lieu le vecteur P.R.B.S. à partir des paramètres N : nombre de digits du registre à décalage et JM : digit de disjonction. La manipulation fonctionne en temps réel en régime d'interruptions externes.

La machine teste un premier compteur $k_1 \Delta T$ pour décider de prélever le signal de sortie sur le convertisseur analogique digital (15). Si le test est positif, le compteur k_1 est remis à zéro et un point est prélevé sur le signal de sortie.

Un deuxième compteur k_2 teste la durée d'une unité de base du P.R.B.S. . Si le test est positif, la machine scrute une composante du vecteur P.R.B.S. ; si cette composante vaut un, une impulsion est envoyée sur OCL (1) qui sera exploité pour injecter le contenu de la boucle de calibrage dans le chromatographe par l'intermédiaire d'un convertisseur DA (3) et d'un système à relais. Si la composante du vecteur P.R.B.S. vaut 0, le calculateur n'injecte pas, mais dans les deux cas, il remet le compteur k_2 à zéro. Le calculateur teste ainsi et de manière cyclique les $(2^N - 1)$ composantes du vecteur P.R.B.S. . Si τ est la durée totale d'exploration du cycle, à tout instant $t_i + \tau$ où t_i correspond à une injection, le calculateur exécute le programme de décorrélation et sort sur l'unité de visualisation le chromatogramme décorrélé.

Le compteur k_1 caractérise la finesse de résolution du chromatogramme décorrélé.

Le compteur k_2 et le nombre de digits N du registre à décalage doivent vérifier la relation

$$k_2 \times \Delta T \times (2^N - 1) > T_f ,$$

T_f étant le temps total d'analyse de l'échantillon en chromatographie classique.

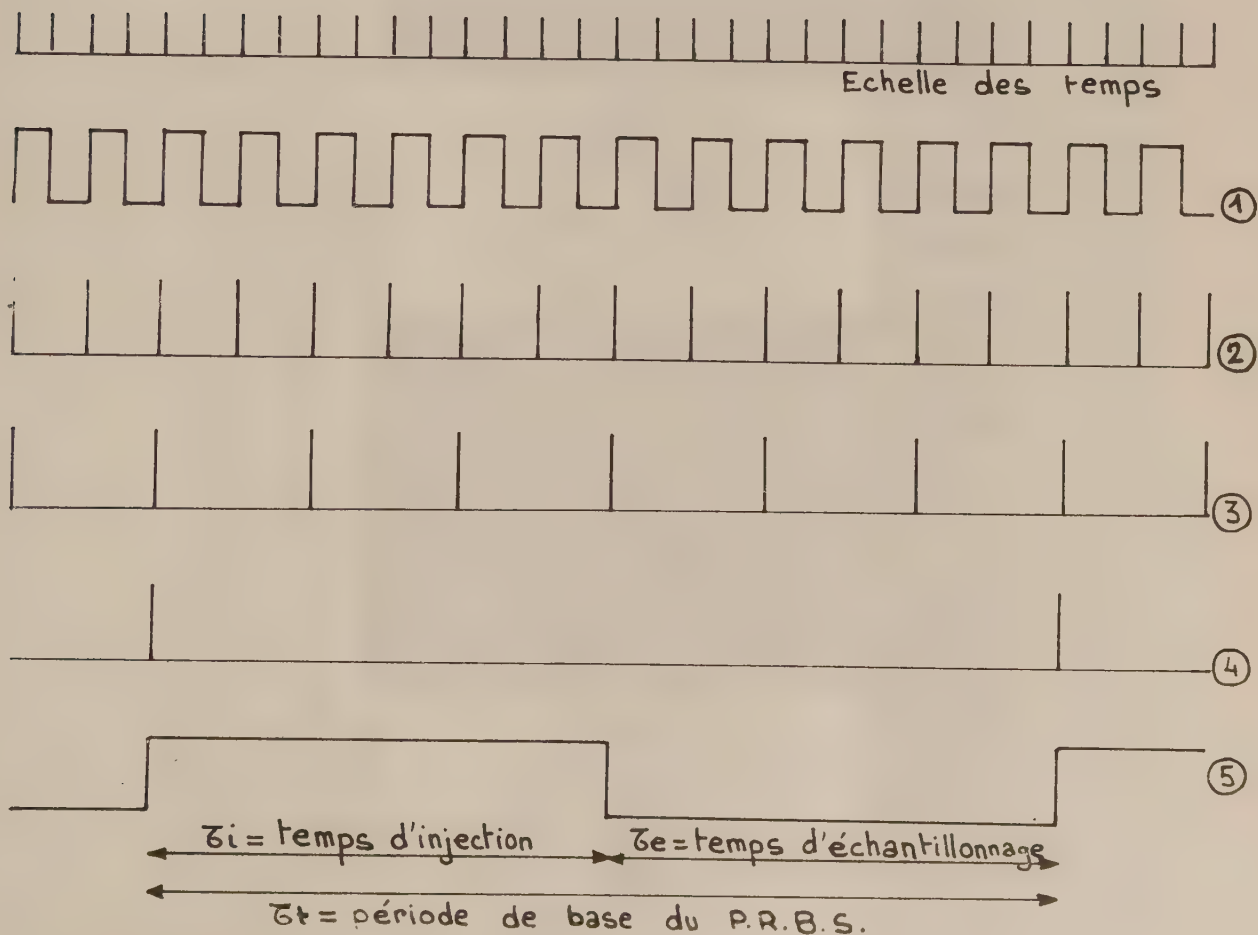
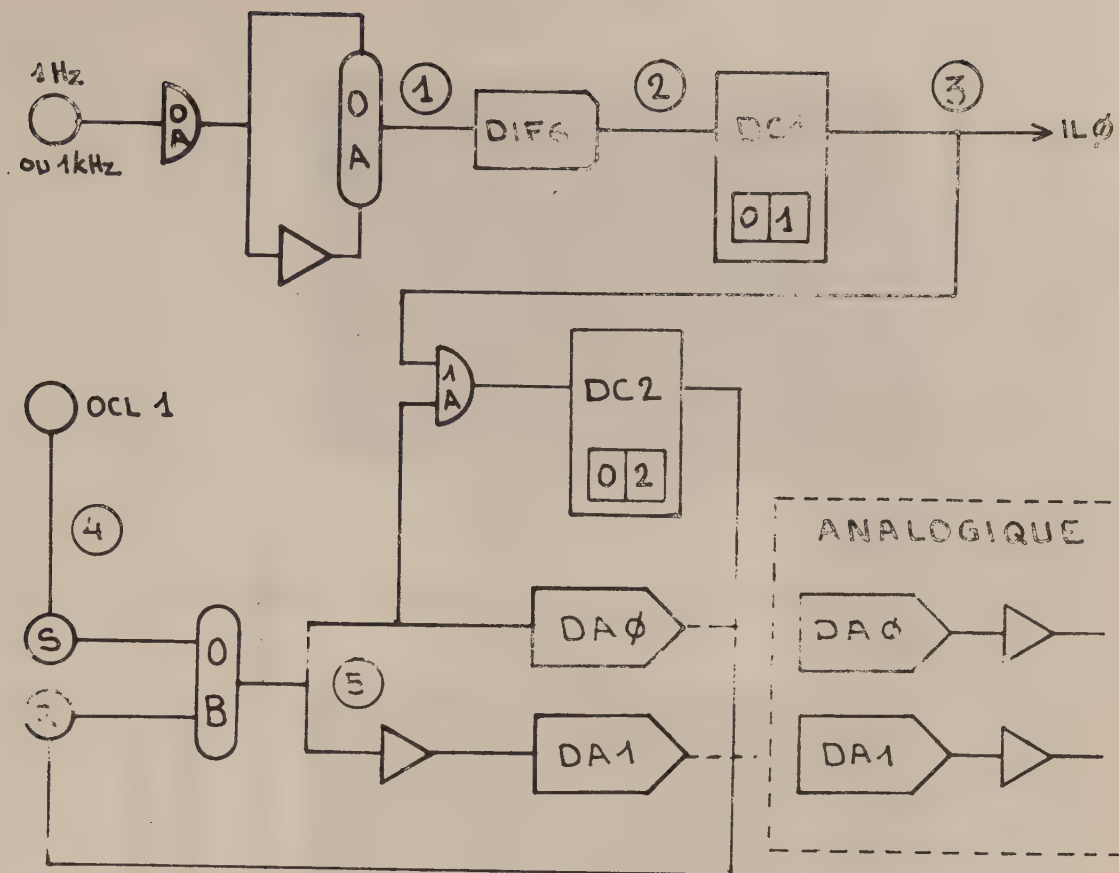
Le schéma suivant, qui représente le câblage de la partie logique, permet de comprendre le mécanisme échantillonnage-injection en séquences binaires pseudo aléatoires. Nous avons reporté les signaux de 1 à 5 en différents points du montage de façon à comprendre l'interface processus chromatographique-calculateur.

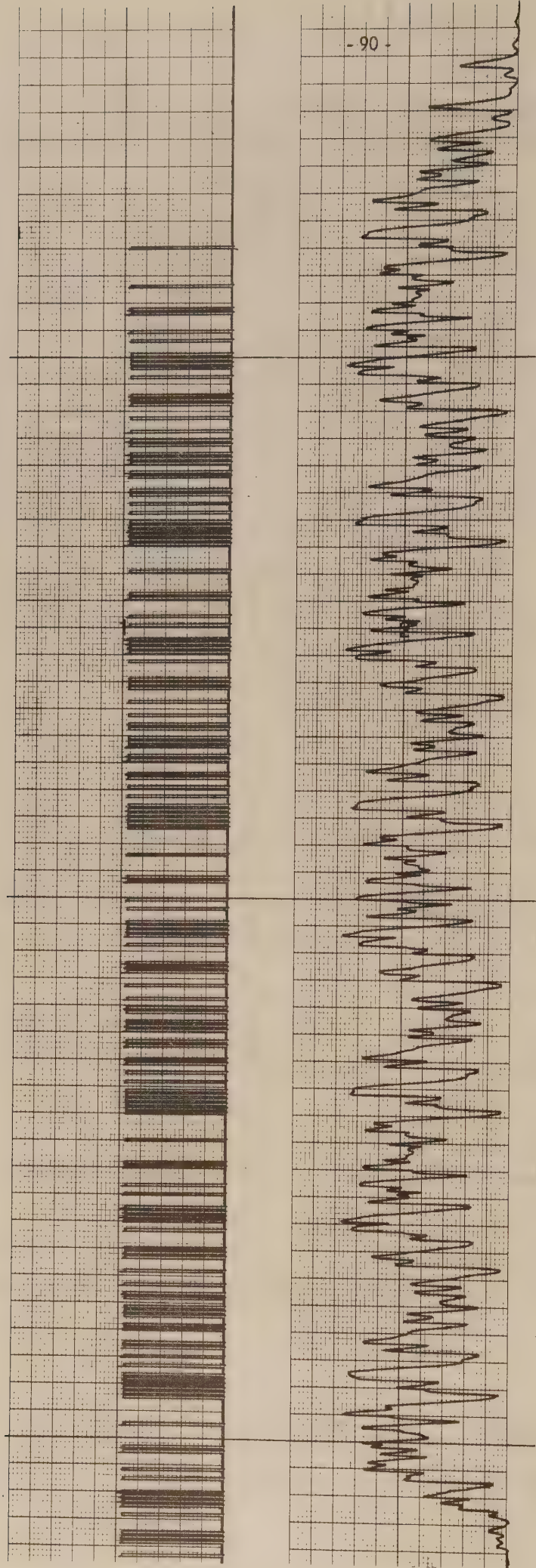
La figure de la page 90 représente l'enregistrement de l'excitation et de la sortie du chromatographe lors d'un P.R.B.S. (6.1)

Sur la page 91, nous reportons les résultats de l'analyse d'une bouteille de butane commercial par chromatographie classique et par la méthode P.R.B.S. .

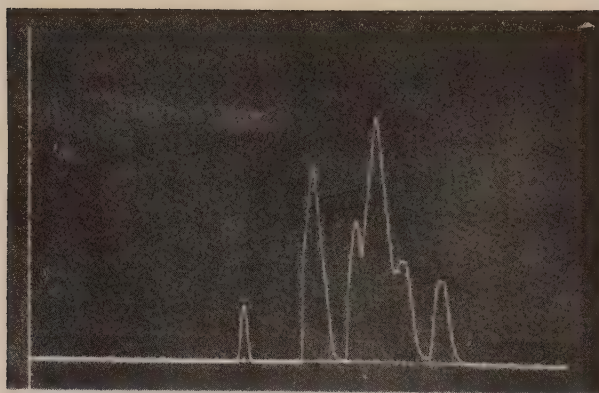
Sur la photo du haut, nous avons le chromatogramme formé de 6 pics, échantillonné par le calculateur et tracé sur l'écran de l'unité de visualisation.

La photo du centre montre le signal de sortie du chromatographe, qui, par décorrélation, nous permet d'obtenir le chromatogramme représenté sur la photo du bas. Nous observons toutefois lors de cette expérience en ligne la présence de bruit sur le signal décorrélé.

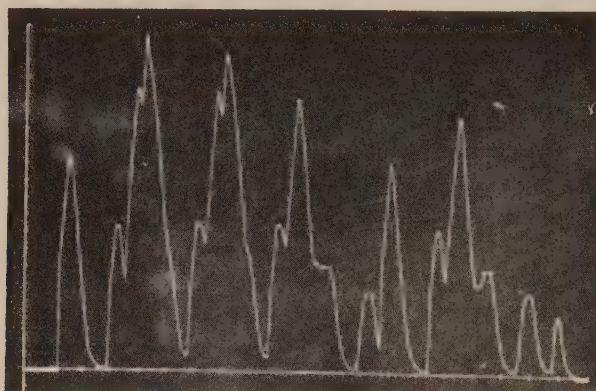




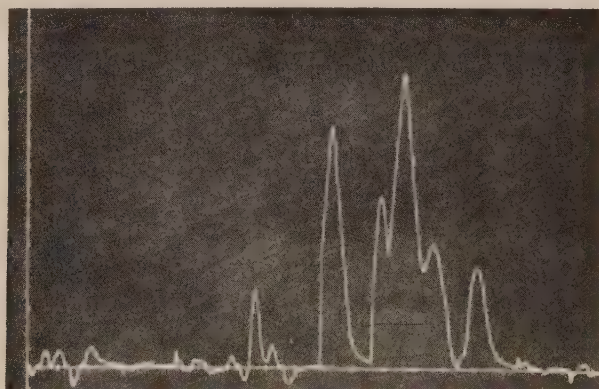
- Chromatographie rapide en ligne par injection en P.R.B.S. (NM = 6 - JM = 1)
 - En haut, la fonction d'excitation en P.R.B.S. , chaque trait vertical correspond à une injection dans le chromatographe.
 - En bas, le signal de sortie du chromatographe non exploitable avant décorrélation.
- On observe les phases transitoires en début et fin d'enregistrement et le régime permanent périodique.
- Cet enregistrement correspond à 5 P.R.B.S. de 12 mn. Soit $5 \times 32 = 160$ injections d'un mélange de 6 constituants au lieu de 5 injections en chromatographie classique.



Chromatogramme d'un butane commercial par la méthode classique



Signal de sortie lors de l' injection en P.R.B.S. (3-1)



Chromatogramme obtenu par décorrélation à partir du signal ci-dessus.

Soit $U = [\underline{U}_1, \underline{U}_2, \dots, \underline{U}_N]$ la partition de U en vecteurs colonnes.

$$[U^T U] = \begin{bmatrix} \underline{U}_1^T \\ \underline{U}_2^T \\ \vdots \\ \underline{U}_N^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \underline{U}_1 & \underline{U}_2 & \dots & \underline{U}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{U}_1^T \underline{U}_1 & \underline{U}_1^T \underline{U}_2 & \dots & \underline{U}_1^T \underline{U}_N \\ \underline{U}_2^T \underline{U}_1 & \underline{U}_2^T \underline{U}_2 & \dots & \underline{U}_2^T \underline{U}_N \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \underline{U}_N^T \underline{U}_1 & \underline{U}_N^T \underline{U}_2 & \dots & \underline{U}_N^T \underline{U}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N & -1 & -1 & \dots & -1 \\ -1 & N & -1 & \dots & -1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ -1 & -1 & \dots & -1 & N \end{bmatrix}$$

La présence des -1 résulte du choix des P.R.B.S. normaux à composante continue positive.

Dans le cas contraire, nous aurions des $+1$.

Posons $\underline{x} = [U^T U] \underline{y}$ avec $\underline{x}^T = [x_1, x_2, \dots, x_N]$

$\underline{y}^T = [y_1, y_2, \dots, y_N]$

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N & -1 & \dots & -1 \\ -1 & N & & \\ \vdots & & \ddots & \\ -1 & & & N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} \quad (1)$$

Calculons $\sum_{i=1}^N x_i$

$$(1) \Rightarrow \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) = N \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) - (N-1) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) = \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \quad (2)$$

Nous constatons d'autre part que $U^T U$ peut s'écrire sous la forme :

$$U^T U = \begin{bmatrix} N & & & -1 \\ & \ddots & & \\ & & N & \\ -1 & & & N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} N+1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & N+1 & \\ 0 & & & N+1 \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & & & 1 \\ \vdots & & \ddots & \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \text{ soit } U^T U = (N+1)I - T \quad (3)$$

où I est la matrice $(N \times N)$ unitaire

T est la matrice $(N \times N)$ pleine de 1.

Calculons maintenant $\sum_{i=1}^N x_i$ à l'aide de (3)

$$(\sum x_i) = (N+1)(\sum y_i) - N(\sum y_i) = (N+1)(\sum y_i) - N(\sum x_i)$$

$$(\sum y_i) = \frac{1}{N+1} (\sum x_i + N \sum x_i)$$

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_N \end{bmatrix} = \frac{1}{N+1} \left\{ \begin{bmatrix} 1 & & & 0 \\ & \ddots & & \\ & & 1 & \\ 0 & & & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1 & 1 & \dots & 1 \\ 1 & & & 1 \\ \vdots & & \ddots & \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix} \text{ soit } \underline{y} = \frac{1}{N+1} (I + T) \underline{x}$$

d'où

$$(U^T U)^{-1} = \frac{1}{N+1} (I + T)$$

Chapitre II -

BIBLIOGRAPHIE

==>==>==>==>==>==>

- [1] Gérard GOMA
Etude de l'analyse chromatographique en ligne d'une essence de reforming catalytique
Thèse Docteur-Ingénieur - 22 octobre 1968 - Toulouse
- [2] J. TRANCHANT
Manuel de chromatographie en phase gazeuse
- [3] HAROLD Mc NAIR & Ernest J. BONELLI
« Basic Gas Chromatography »
Aerograph France S.A.
- [4] P. SUTRE
Rappels préliminaires sur la chromatographie en phase gazeuse et les différentes méthodes quantitatives de dépouillement des analyses chromatographiques
C.P.I.C. Nancy 1972
- [5] MARJAN DZIERZYNSKI
Les intégrateurs électroniques en chromatographie gazeuse
Thèse de Doctorat d'Université - Nancy - 19 février 1970
- [6] J. JOULIA - R. LOMBRE - R. STEIN - MULLER
Expérience de télétraitement en chromatographie
Automatisme - 1968
- [7] Marcel DESCAMPS
La logique de détection et le traitement d'un chromatogramme par le software IBM
IBM France - 1972 -
- [8] Marcel DESCAMPS
Acquisition et traitement des signaux chromatographiques par ordinateur
IBM France - 1972
- [9] Jack M OILL
Automation of gas chromatography
Concepts Characteristics and Impact on future - G.C. Instrument Design
Symposium « Computer Automation of analytical gaz Chromatography »
New York sept 1969
- [10] GUILLEMIN - février 1972
« Analyseurs et Automatisme des processus industriels »
Fiabilité du système chromatographe-ordinateur dans une boucle de régulation - A F C E T G A M S
- [11] P. HAY
Amélioration de la régulation au moyen d'un chromatographe dans une unité CLAUS
Automatique et Informatique industrielles - N° 7 - juillet 1972
- [12] François BARONNET
Analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse - Possibilité et limites -
Thèse de Doctorat 2ème sujet - 19 mars 1970 - Nancy
- [13] Dominique PINGLOT
Etude et réalisation d'un capteur basé sur la spectrométrie de masse pour la conduite en ligne de processus chimiques
A F C E T G A M S février 1972

- [14] SHIGEO HIROTSUKA & ATSUNAH ICHIKAWA
A new method of continuous gas chromatography
Bulletin of the chemical Society of Japan Vol. 40 - 2303-2307 (1967)
- [15] BRIGGS - K.R. GODFREY - M. DEVENISH
An experimental investigation of continuous gas chromatography using Pseudo Random Binary Sequences -1972
- [16] Claude LAURGEAU
Rapport d'activité D.G.R.S.T. - Contrat N° 71 - 7 - 2693 - juin 1973 -
- [17] H. MINEUR
Techniques de calcul numérique
DUNOD
- [18] J.C. RADIX
Filtrage numérique - Eyrolles
- [19] Madame Françoise BARRAS
Thèse de Docteur-Ingénieur (à paraître)
- [20] GIANNICO CASTELLO - PIETRO PARODI
Fortran Programm for Automatic Calculation of Retention indices in gas chromatography
Chromatographia 4, 1971
- [21] GUILLEMIN
Technique du standard différé
Journées A F C E T - G A M S - février 1972
- [22] D.A. Mc CAULAY and A.P. LIEN
Isomerization of the methylbenzenes
1952 Chemical Engineering Chemistry - Vol. 74 - pp. 6246 - 6250
- [23] Procédé d'obtention d'une fraction enrichie en xylènes et de l'éthylbenzène à partir de xylènes bruts
contenant l'éthylbenzène
Brevet d'invention N° 1 - 209.874 - Class. Internat. C07 c - B01 d.
- [24] Isomerization of xylènes
United States Patent Office 2, 564, 388
- [25] EUSTACHE JACQUOT
Analyse par spectrométrie de masse en ligne sur un réacteur chimique
Rhône Progil - Grenoble A F C E T G A M S - février 1972
- [26] Claude LAURGEAU
Les réactions d'isomérisation des xylènes
Annales E N S M 1968
- [27] G. SERANE
Mathématique de la physique appliquée
DUNOD pp. 181 - 184
- [28] Ph. de LARMINAT
Processus stochastiques
Cours d'Automatique - ENSM 1972
- [29] TAKAHASHI - RABINS - AUSLANDER
« Control » - Addison Wesley - pp. 581 - 583
- [30] AUBRY - Diplôme d'Etudes Approfondies - E N S M 1973 - Laboratoire d'Automatique
- [31] MENENDEZ MARTINEZ -
Identification de la R.I. d'un système par intercorrélation au moyen de S.P.B.A.
Thèse de Docteur Ingénieur - Grenoble 1970
- [32] DON E. CARTER and GERALD L. ESTERSON
Continuous Gas chromatography of multicomponent hydrocarbon mixtures
Ind. Eng. Chem. Fundam, Vol.9, N° 4, 1970, pp. 661- 666

Chapitre III

UNE METHODE HYBRIDE D'IDENTIFICATION PARAMETRIQUE
DANS LES SYSTEMES DIFFERENTIELS :
APPLICATION A L'IDENTIFICATION DES CONSTANTES DE VITESSE
EN CINETIQUE CHIMIQUE

★

★

★

Ce chapitre traite de l'identification des constantes de vitesse dans les systèmes différentiels utilisés en cinétique chimique. Chaque système chimique donne lieu à un modèle de représentation et nous nous sommes efforcés de rassembler ces innombrables cas d'espèces en deux grandes familles. Ceci nous a permis de proposer deux méthodes générales de simulation numérique en utilisant l'exponentielle de matrice pour les modèles linéaires et la méthode de Kutta Merson pour les systèmes non linéaires. L'utilisation des algorithmes de programmation non linéaire et des méthodes de simulation des systèmes différentiels permet de proposer une méthode d'identification des constantes de vitesse entièrement numérique, simple à mettre en œuvre, mais exigeant des temps de calcul longs. Ceci nous a conduit à proposer une méthode d'identification hybride où le modèle différentiel, linéaire ou non, est intégré sur calculateur analogique. Plusieurs exemples d'application sont rassemblés en fin de chapitre et une comparaison numérique hybride est établie.

III.1 - POSITION DU PROBLEME - PRINCIPE DE LA METHODE DU MODELE EN HYBRIDE -

III.1.1 - Les modèles de représentation en cinétique chimique [1] [2] -

Considérons un système de n espèces chimiques (m espèces réactantes et s espèces produit, $n = m + s$). Notons :

$\underline{x}^T = [x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n]$ le vecteur des concentrations

$\underline{u}^T = [u_1, u_2, \dots, u_i, \dots, u_r]$ le vecteur des constantes de vitesse

Pour rendre compte de la dynamique du système chimique, nous choisissons un modèle différentiel de représentation dit « modèle cinétique » sous la forme

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u})$$

avec

$$\underline{x}^T = \left[\frac{dx_1}{dt}, \frac{dx_2}{dt}, \dots, \frac{dx_n}{dt} \right]$$

Ce modèle bien connu des cinéticiens peut être envisagé comme une représentation d'état en automatique où $\underline{u}$ représenterait la commande et le vecteur des concentrations $\underline{x}$ le vecteur d'état. La détermination du modèle appelle deux remarques importantes. En premier lieu, elle suppose connus le modèle stoechiométrique et les ordres ou les mécanismes des réactions. Lorsqu'il n'y a que quelques espèces chimiques, ce travail est relativement aisé. Au contraire, lorsque le nombre d'espèces chimiques (moléculaires-atomiques-ioniques ou radicalaires) devient important, ce qui est le cas le plus fréquent dans les réactions industrielles et plus particulièrement en pétrochimie, ce modèle reste totalement ou partiellement inconnu. La détermination du modèle est donc un problème important et parfois difficile. La seconde observation porte sur le choix de la fonction vectorielle $\underline{f}$ qui est lié à la structure du modèle

stoechiométrique et à la notion d'ordre de réaction. Nous nous plaçons dans l'hypothèse où le modèle cinétique est connu et nous nous proposons d'identifier le vecteur $\underline{u}$.

Les modèles de représentation en automatique (fonction de transfert, équations différentielles ou récurrentes, séquences de pondération) sont utilisés pour la conception de la commande des processus. Les modèles cinétiques au contraire peuvent servir à simuler le fonctionnement des réacteurs, donc, à les calculer et, sur un plan théorique, à tester certaines hypothèses sur les mécanismes de réaction.

Nous disposons d'informations d'origine expérimentale qui peuvent se présenter sous forme continue ou discrète:

forme continue $\underline{x}(t)$; $t \in [0 \ T]$

forme discrète $\underline{x}(k)$; $k = 1, P$

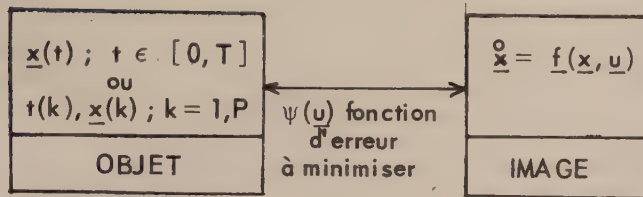
Dans l'un comme dans l'autre cas, le système peut être non complètement observable. T ou k est limité (impossibilité de suivre la réaction à partir d'un certain stade), ou bien encore $\underline{x}(t)$ ou $\underline{x}(k)$ n'est pas connu complètement (certaines espèces chimiques se décomposent ou ne sont pas analysables). Ces divers cas fréquents dans la pratique compliquent l'identification. Le caractère continu ou discret des données est lié au capteur et au système chimique. Pour les systèmes binaire ou ternaire, une méthode continue est parfois possible (mesures de pression, de température, catharomètre, mesures potentiométriques ou colorimétriques ...). Si le système est plus complexe ou si le temps de réponse de l'analyseur est long (chromatographie-techniques spectroscopiques ...) l'information sera discrète. Deux autres caractéristiques importantes sur la mesure sont sa précision et son caractère déterministe ou stochastique lié au bruit sur l'analyseur.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'identification de $\underline{u}$ généralement pour le besoin d'une étude cinétique particulière [3] [4] [5]. En raison de la structure différentielle et généralement non linéaire du modèle, la plupart des auteurs utilisent des méthodes de régression non linéaire minimisant une distance d'état objet modèle par des algorithmes d'optimisation. Les variantes portent essentiellement sur les méthodes de minimisation du critère [6] [7].

Nous donnons en annexe quelques précisions sur les méthodes de programmation non linéaire que nous avons utilisées. Toutefois, ces diverses approches s'apparentent toutes à la méthode du modèle dont nous précisons maintenant le principe très simple. Notre contribution a surtout porté sur la recherche de méthodes numériques générales de simulation et le développement d'une version hybride de la méthode du modèle.

III.12 - Solutions numérique et hybride de la méthode du modèle [8] -

Nous appelons objet, l'information expérimentale, et image le modèle simulé. Nous aurons une bonne identification si l'image est aussi proche que possible de l'objet réel. Pour nous rapprocher de cet état idéal, nous agissons sur le modèle simulé et plus précisément sur $\underline{u}$ de manière à minimiser la distance objet modèle. Ainsi l'identification se ramène à un problème d'optimisation.



Le critère ou fonction d'erreur peut être

$$\psi(\underline{u}) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p |x_i(\underline{u}, k) - \hat{x}_i(k)|$$

où $\hat{x}_i(k)$ représente la concentration expérimentale de l'espèce chimique i au temps k .

Le plus souvent, la fonction $\psi(\underline{u})$ est l'écart quadratique

$$\psi(\underline{u}) = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p [x_i(\underline{u}, k) - \hat{x}_i(k)]^2$$

Si le modèle simulé et l'objet expérimental se présentent sous forme continue, l'écart quadratique s'écrit :

$$\psi(\underline{u}) = \int_0^T \sum_{i=1}^n [x_i(\underline{u}, t) - \hat{x}_i(t)]^2 dt$$

Toutefois si l'amplitude de variation de $\underline{x}$ est trop grande, un meilleur critère consiste à pondérer les divers termes de la fonction ψ et à utiliser ainsi un écart quadratique relatif

$$\psi(\underline{u}) = \int_0^T \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i(\underline{u}, t) - \hat{x}_i(t)}{\hat{x}_i(t)} \right]^2 dt$$

Certains auteurs [28] préconisent d'utiliser le minimax qui minimise le plus grand des écarts en valeurs absolues ($\min_{\underline{u}} \max_k |x_i(k) - \hat{x}_i(k)|$), d'autres encore [27] recommandent de choisir une combinaison linéaire de critères :

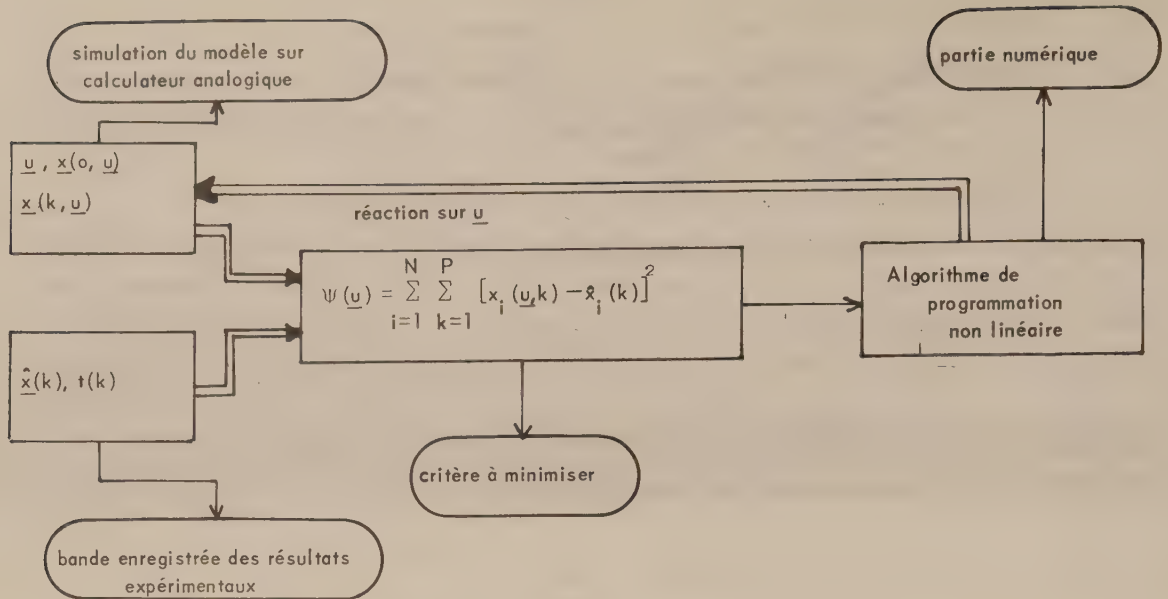
$$\psi(\underline{u}) = \int_0^T \sum_{i=1}^n [[x_i(\underline{u}, t) - \hat{x}_i(t)]^2 + \lambda |x_i(\underline{u}, t) - \hat{x}_i(t)|] dt$$

Ces divers critères sont des fonctions croissantes de l'horizon d'observation, l'erreur quadratique moyenne au contraire permet d'apprécier de manière quantitative la qualité d'une identification

$$E.Q.M. = \left[\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p [x_i(\underline{u}, k) - \hat{x}_i(k)]^2 / \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \hat{x}_i^2(k) \right]^{\frac{1}{2}}$$

Quelle que soit la fonction d'erreur choisie, et même si le modèle différentiel est linéaire, le critère sera non linéaire par rapport aux paramètres. La résolution des équations de sensibilité est inaccessible analytiquement et ceci explique pourquoi nous préconisons des méthodes de minimisation de type heuristique (cf Annexe III).

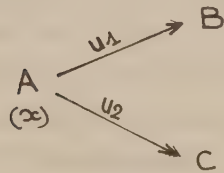
La méthode du modèle exige l'intégration répétée d'un système différentiel. Cette opération sera effectuée avantageusement sur calculateur analogique pendant que l'ordinateur mettra en oeuvre l'algorithme de programmation non linéaire. Ceci est résumé par le schéma ci-après :



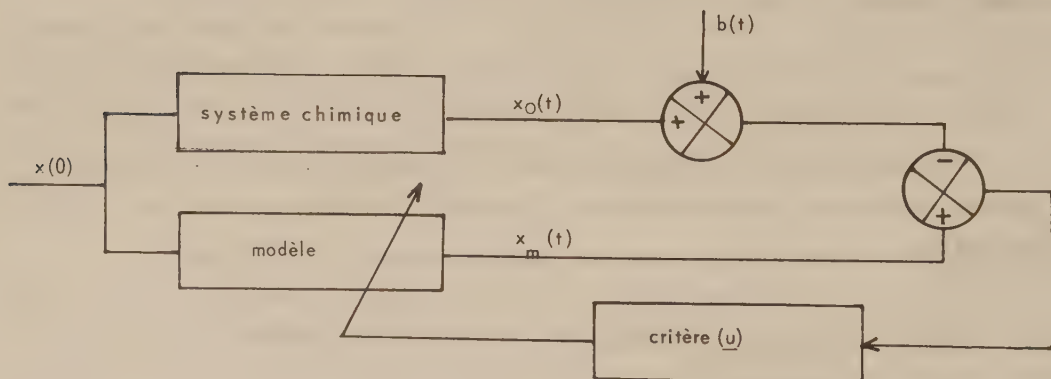
III.13 - Aspect stochastique et limite théorique de la méthode [8] [9] -

La méthode du modèle est une méthode déterministe qui, en présence de bruit sur $\underline{x}$ peut conduire à un $\underline{u}$ inexact. Nous allons préciser cette remarque sur un exemple simple. Nous n'avons pas cherché à remédier à cet inconvénient, mais par une étude en simulation avec bruitage, nous montrerons que cela ne constitue pas un obstacle pratique en cinétique chimique.

Considérons le système chimique :



$$\dot{x}(t) = -u_1 x^\alpha - u_2 x^\beta$$



$x(t)$ représente la concentration du produit A à l'instant t , les indices o et m représentent objet et modèle, $b(t)$ le bruit de mesure au niveau du capteur de concentration, $b(t)$ est normal, centré et non corrélé $N(0, \sigma)$.

Soit $\underline{u}^* = (u_1^*, u_2^*)$ le point nominal dans l'espace paramétrique où $0 \equiv M$.

En absence de bruit (processus déterministe) et pour un horizon d'observation H , le critère vaut :

$$\psi_d(\underline{u}) = \int_H (\underline{x}_m - \underline{x}_0)^2 dt$$

$$\psi_d(\underline{u}^*) = 0$$

Si nous déplaçons de $\underline{u}$ (du_1, du_2) à partir de $\underline{u}^*$ dans l'espace paramétrique, le critère varie de

$$d\psi_d(\underline{u}) = \sum_{i=1}^2 \frac{\partial \psi_d(\underline{u})}{\partial u_i} du_i + \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^2 \frac{\partial^2 \psi_d(\underline{u})}{\partial^2 u_i} du_i^2 + 2 \frac{\partial^2 \psi_d(\underline{u})}{\partial u_1 \partial u_2} du_1 du_2 \right]$$

$$d\psi_d(\underline{u}) = \int_H \left[\left(\frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_1} \right)^2 du_1^2 + 2 \left(\frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_1} \right) \left(\frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_2} \right) du_1 du_2 + \left(\frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_2} \right)^2 du_2^2 \right] dt$$

$$d\psi_d(\underline{u}) = \int_H \left(\frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_1} du_1 + \frac{\partial \underline{x}_m}{\partial u_2} du_2 \right)^2 dt = \int_H \|d\underline{x}_m\|^2 dt$$

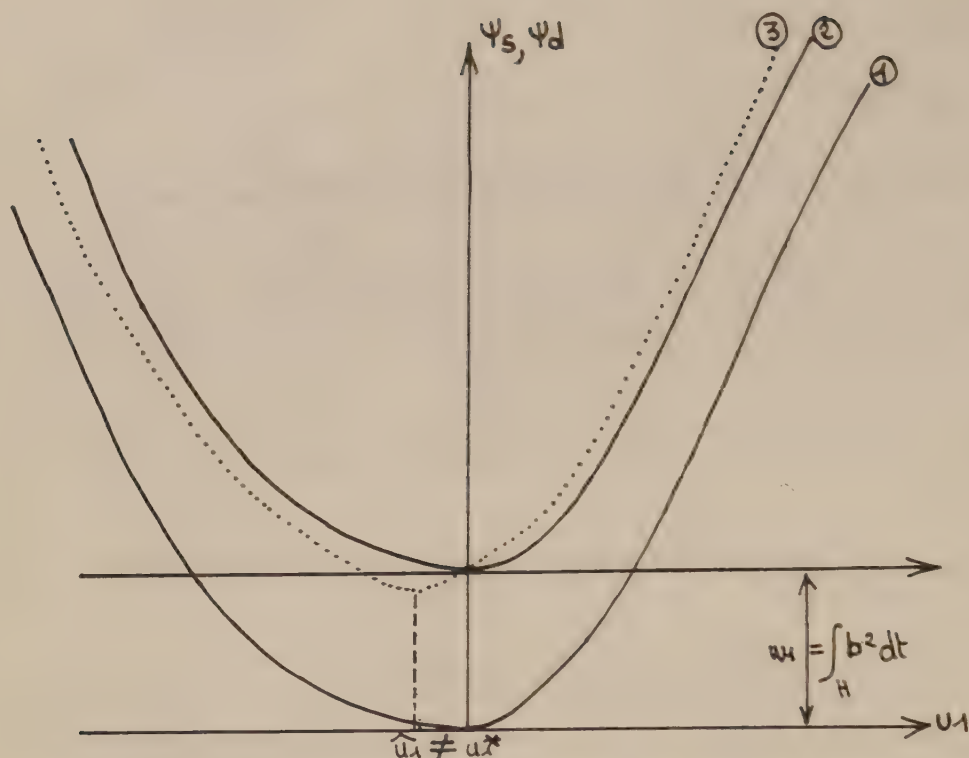
Si nous tenons compte du bruit (ψ_s processus stochastique)

$$\psi_s(\underline{u}) = \int_H (\underline{x}_m - \underline{x}_0 - b)^2 dt = \psi_d(\underline{u}) - 2 \int_H (\underline{x}_m - \underline{x}_0) b(t) dt + \int_H b^2(t) dt$$

$$\text{Posons } w_1 = \int_H b^2(t) dt$$

$$w_2 = -2 \int_H (\underline{x}_m - \underline{x}_0) b(t) dt$$

La surface d'erreur $\psi_d(\underline{u})$ est globalement soulevée de la quantité w_1 indépendante de $\underline{u}$. Il ne faut donc plus espérer $\psi_s(\underline{u}^*) = 0$ lorsque $0 \equiv M$, et le résidu de la minimisation sera d'autant plus élevé que l'horizon d'observation sera plus grand. De plus, la surface d'erreur est déformée par le terme w_2 qui est lui fonction de $\underline{u}$ et ceci peut conduire à un minimum non localisé en $\underline{u}^*$, donc, à un résultat inexact. Nous pouvons toutefois espérer un effet de compensation en recommençant l'expérience physique et l'identification un grand nombre de fois et en prenant pour $\underline{u}^*$ une moyenne d'ensemble. Cet inconvénient pourrait être grave dans la pratique, mais nous montrons, pour la classe de modèles rencontrés en cinétique chimique et pour un bruit gaussien centré d'écart type égal à 5 % ou 10 % de la mesure, que l'erreur d'identification est physiquement acceptable.



- ① coupe de la surface d'erreur Ψ_d dans l'hypothèse déterministe.
- ② la courbe ① est globalement soulevée de w_1 sans que sa forme en soit altérée.
- ③ coupe de la surface d'erreur Ψ_s dans l'hypothèse stochastique. La déformation résulte du terme w_2 .

III.2 - STRUCTURE ET CLASSIFICATION DES MODELES CINETIQUES -

III.21 - Stoechiométrie et vitesse de réaction -

Définissons :

$E_1 \triangleq \{A_1, A_2, \dots, A_m\}$ l'ensemble des espèces chimiques réactantes

$E_2 \triangleq \{A'_1, A'_2, \dots, A'_s\}$ l'ensemble des espèces chimiques produites

$F \triangleq \{B_1, B_2, \dots, B_p\}$ l'ensemble des p espèces atomiques contenues dans le système

$E = E_1 \cup E_2 = \{A_1, A_2, \dots, A_m, A'_1, A'_2, \dots, A'_s\} = \{A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_n\}$ avec $n = m + s$

Par définition des formules chimiques

$$A_i = \sum_{k=1}^p \beta_{k,i} B_k$$

Une réaction chimique est une relation de la forme

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i A_i = 0$$

et satisfaisant aux contraintes :

$$\alpha_i < 0 \quad \text{si } A_i \in E_1$$

$$\alpha_i > 0 \quad \text{si } A_i \in E_2$$

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \beta_{k,i} = 0 \quad \forall k = 1, p$$

Pour rendre compte de l'observation expérimentale, à savoir :

$$\forall V_2 = \sum_{i=1}^s \alpha_i A_i \in E_2$$

$$\exists V_1 \in E_1 : V_1 \rightarrow V_2$$

Le modèle stoechiométrique s'écrit sous la forme :

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} A_i = 0 \quad i = 1, R'$$

Toutefois, les R' réactions possibles ne sont pas forcément indispensables pour rendre compte de l'expérience, aussi, nous introduirons le modèle stoechiométrique libre (cf IV.221 pour l'application de ces notations aux réactions d'isomérisation des xylènes)

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} A_i = 0 \quad i = 1, R$$

tel que

$$\sum_{i=1}^R \lambda_i \alpha_{ji} = 0 \quad \text{pour } j = 1, n \rightarrow \lambda_i = 0 \quad \forall i$$

Afin de caractériser un système chimique en évolution, il nous reste à introduire la notion d'extension ξ .

Considérons la réaction

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{ji} A_i = 0$$

et dans cette réaction les espèces A_k et A_ℓ :

	A_k	A_ℓ
$t=0$	N_{k_0}	N_{ℓ_0}
t	N_k	N_ℓ

$$\frac{N_{\ell_0} - N_\ell}{\alpha_{\ell i}} = \frac{N_{k_0} - N_k}{\alpha_{ki}} = -\xi_i \quad \forall \ell \text{ et } \forall k$$

$$\text{Soit } N_\ell = N_{\ell_0} + \alpha_{\ell i} \xi_i$$

et pour l'ensemble du modèle stoechiométrique libre

$$N_\ell = N_{\ell_0} + \sum_{i=1}^R \alpha_{\ell i} \xi_i$$

ξ_i est l'extension de la réaction i . Si nous prenons comme unité de volume le volume occupé par le système chimique, la relation

$$N_\ell = N_{\ell_0} + \alpha_{\ell i} \xi_i \text{ devient } C_\ell = C_{\ell_0} + \alpha_{\ell i} \xi_i$$

Le modèle de représentation choisi pour traduire l'évolution temporelle des concentrations est :

$$\frac{d\xi_i}{dt} = v_i \prod_{j=1}^n C_j^{\beta_{ji}} - v'_i \prod_{j=1}^n C_j^{\gamma_{ji}}$$

Si $A_i \in E_1$, $\alpha_{ji} < 0$, $\beta_{ji} \geq 0$ et $\gamma_{ji} \leq 0$

Si $A_i \in E_2$, $\alpha_{ji} > 0$, $\beta_{ji} \leq 0$ et $\gamma_{ji} \geq 0$

Soit $\alpha_{ji} \beta_{ji} \leq 0$ pour la réaction directe et $\alpha_{ji} \gamma_{ji} \geq 0$ pour la réaction inverse.

$\beta_{ji}, \gamma_{ji} \triangleq$ ordres partiels des réactions directe et inverse de la réaction i par rapport à l'espèce chimique j . $\bar{\beta}_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ji}$ et $\bar{\gamma}_i = \sum_{j=1}^n \gamma_{ji}$ sont les ordres totaux des réactions directe et inverse. Le plus grand de $\bar{\beta}_i$ et $\bar{\gamma}_i$ est l'ordre de la réaction totale. u'_i peut être nul, auquel cas nous dirons que la réaction est irréversible.

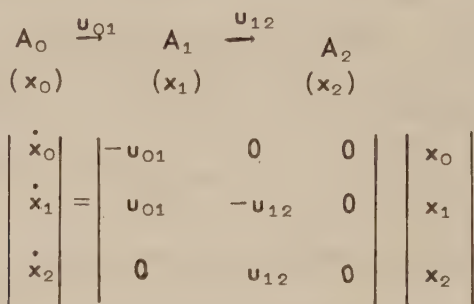
En conclusion, le modèle cinétique d'un système chimique n'est pas entièrement un modèle de connaissance, mais parfois une représentation externe de « type boîte noire » analogue à la notion de « fonction de transfert » en automatique. Selon la valeur des nombreux paramètres $n, \alpha_{ji}, \beta_{ji}, \gamma_{ji}$, nous aurons un nombre infiniment grand de modèles de représentation que nous nous sommes efforcés de classer du point de vue de la structure mathématique du modèle.

III.22 - Les systèmes linéaires -

Les systèmes chimiques binaires $A_0 \xrightarrow{u_{01}} A_1$ et $A_0 \xrightleftharpoons[u_{01}]{u_{10}} A_1$, d'ordre un, appartiennent à cette famille et en constituent les exemples les plus simples [10].

III.22.1 - Les systèmes chimiques ternaires -

Réactions irréversibles en chaîne linéaire -



L'intégration du système différentiel est dans ce cas très simple et donne :

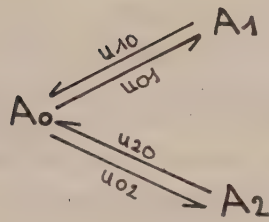
$$x_0(t) = x_0(0) e^{-u_{01}t}$$

$$x_1(t) = \frac{u_{01}}{u_{12} - u_{01}} x_0(0) [e^{-u_{01}t} - e^{-u_{12}t}] + x_1(0) e^{-u_{12}t}$$

$$x_2(t) = x_0(0) + x_1(0) + x_2(0) - \frac{u_{12}}{u_{12} - u_{01}} x_0(0) e^{-u_{01}t} + \frac{u_{01}}{u_{12} - u_{01}} x_0(0) e^{-u_{12}t} - x_1(0) e^{-u_{12}t}$$

Moyennant quelques changements de variables, on peut considérablement simplifier la solution [2]. Cependant, bien que la solution analytique soit simple, l'identification de $\underline{u}^T = [u_{01}, u_{12}]$ est délicate sans moyens de calcul.

Réactions réversibles parallèles -



Par définition des constantes d'équilibre

$$K_{ij} = \frac{u_{ij}}{u_{ji}} = \frac{x_i}{x_j}; \quad K_{01} = \frac{u_{01}}{u_{10}}; \quad K_{02} = \frac{u_{02}}{u_{20}}$$

Compte tenu du bilan matière

$$\sum x_i = \sum x_i(0) = \sum x_i^* = 1$$

x_i^* représente la concentration de l'espèce i à l'équilibre

$$x_0^* = \frac{1}{1 + K_{01} + K_{02}} \quad x_1^* = \frac{K_{01}}{1 + K_{01} + K_{02}} \quad x_2^* = \frac{K_{02}}{1 + K_{01} + K_{02}}$$

Le modèle cinétique s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \frac{d}{dt} x_0 \\ \frac{d}{dt} x_1 \\ \frac{d}{dt} x_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -(u_{01} + u_{02}) & u_{10} & u_{20} \\ u_{01} & -u_{10} & 0 \\ u_{02} & 0 & -u_{20} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \end{vmatrix}$$

Posons $\varepsilon_i = x_i - x_i^* \quad \forall i = 1, 2, 3$

$$\begin{vmatrix} \frac{d}{dt} \varepsilon_0 \\ \frac{d}{dt} \varepsilon_1 \\ \frac{d}{dt} \varepsilon_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -(u_{01} + u_{02}) & u_{10} & u_{20} \\ u_{01} & -u_{10} & 0 \\ u_{02} & 0 & -u_{20} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \varepsilon_0 \\ \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \end{vmatrix}$$

En tenant compte de $\sum \varepsilon_i = 0$, nous pouvons éliminer l'une des équations :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \varepsilon_1 = -(u_{01} + u_{10}) \varepsilon_1 - u_{01} \varepsilon_2 \\ \frac{d}{dt} \varepsilon_2 = -u_{02} \varepsilon_1 - (u_{02} + u_{20}) \varepsilon_2 \end{cases}$$

Nous obtenons finalement une équation différentielle unique mais du second ordre:

$$\frac{d^2}{dt^2} \varepsilon_1 + \frac{d}{dt} \varepsilon_1 (u_{01} + u_{10} + u_{02} + u_{20}) + \varepsilon_1 (u_{10} u_{20} + u_{01} u_{02} + u_{01} u_{20}) = 0$$

dont la solution est

$$\varepsilon_1 = K_1 e^{+m_1 t} + K_2 e^{+m_2 t}$$

m_1 et m_2 sont les racines négatives de l'équation caractéristique.

K_1 et K_2 sont déterminées en utilisant $\varepsilon_i(0) = x_i(0) - x_i^*$ et $\frac{d}{dt} \varepsilon_i(0)$

Ainsi

$$x_1 = x_1^* + \frac{x_1^* - x_1(0)}{m_1 - m_2} [(u_{01} + u_{10} + m_2) e^{m_1 t} - (u_{01} + u_{10} + m_1) e^{m_2 t}] + u_{01} \frac{x_2^* - x_2(0)}{m_1 - m_2} [e^{m_1 t} - e^{m_2 t}]$$

Les expressions analogues pour $x_0(t)$ et $x_2(t)$ montrent que l'identification directe de $\underline{u}$ est devenue impossible malgré la simplicité de l'exemple.

Réactions réversibles en triangle -



A nouveau les régimes permanents nous fournissent trois relations entre les constantes de vitesse que l'on peut atteindre expérimentalement ou par voie thermodynamique

$$x_0^* = \frac{1}{1 + K_{01} + K_{02}}$$

$$x_1^* = \frac{K_{01}}{1 + K_{01} + K_{02}}$$

$$x_2^* = \frac{K_{02}}{1 + K_{01} + K_{02}}$$

Le modèle dynamique s'écrit :

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_0 \\ \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(u_{01} + u_{02}) & u_{10} & u_{20} \\ u_{01} & -(u_{10} + u_{12}) & u_{21} \\ u_{02} & u_{12} & -(u_{20} + u_{21}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ x_2 \end{bmatrix}$$

Soit sous forme condensée $\dot{\underline{x}} = \underline{A} \underline{x}$

La matrice $\underline{A}$ admet trois valeurs propres réelles négatives $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ auxquelles correspondent les trois vecteurs propres $\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3$. Cette affirmation se prouve par une remarque d'ordre chimique : Toute valeur propre positive ou complexe conduirait à un système instable ou oscillant, or s'il peut y avoir des dépassements transitoires ($x_i > x_i^*$) il ne saurait y avoir d'instabilité car $x_i < 1$. De plus, en observant que le système différentiel n'est pas libre en raison du bilan matière ($\sum x_i = 1$), nous pouvons affirmer que $\lambda_1 = 0$ est valeur propre et que le vecteur propre correspondant est précisément

$$\underline{x}^* T = [x_0^*, x_1^*, x_2^*]$$

Par suite, comme λ_2 et λ_3 sont négatives, la solution du système est de la forme :

$$x_0 = x_0^* + \mu_{01} e^{\lambda_1 t} + \mu_{02} e^{\lambda_2 t}$$

$$x_1 = x_1^* + \mu_{11} e^{\lambda_1 t} + \mu_{12} e^{\lambda_2 t}$$

$$x_2 = x_2^* + \mu_{21} e^{\lambda_1 t} + \mu_{22} e^{\lambda_2 t}$$

Nous observons sur cet exemple que même si la matrice $\underline{A}$ est connue, la résolution analytique est fastidieuse et que, réciproquement, la détermination de la matrice $\underline{A}$ à partir d'une solution expérimentale $\underline{x}(t)$ du système est difficile. Nous signalons toutefois qu'une méthode très élégante a été développée par Wei et Prater [11], mais elle nous semble difficilement applicable dans le cas général.

Nous avons choisi de présenter l'exemple des systèmes chimiques ternaires pour deux raisons : en premier lieu, nous les rencontrons dans les réactions d'isomérisation des xylènes (cf p. 119) enfin, ces trois exemples de difficultés croissantes montrent que si le système est complètement observable (trois concentrations à suivre expérimentalement), nous devons identifier respectivement 2, 4 ou 6 paramètres pour une même quantité d'informations et selon le modèle de représentation choisi.

III.222 - Cas général des systèmes linéaires -

L'analyse des innombrables cas d'espèces nous a permis de dégager la règle générale suivante :

« tout système de réactions chimiques d'ordre unitaire, irréversibles ou réversibles, en chaînes droites ou ramifiées divergentes, est mathématiquement linéaire » .

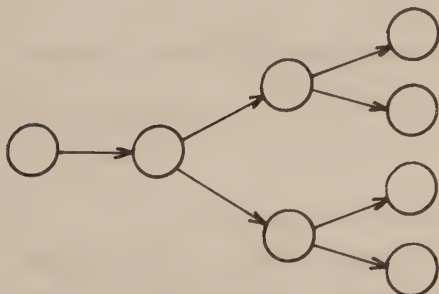
Par contre, les non linéarités de modèle apparaîtront lors des réactions d'ordre non unitaire ou lors de réactions d'ordre unitaire convergentes.

Dès lors, le nombre de modèles possibles est très grand, nous avons rassemblé quelques exemples dans le tableau suivant :



chaîne irréversible linéaire

$$\dot{x}_i = u_{i-1,i} x_{i-1} - u_{i,i+1} x_i$$



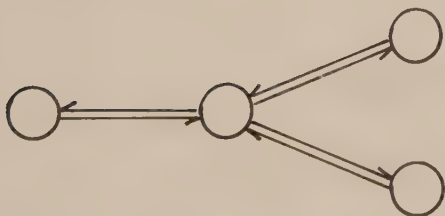
chaîne irréversible ramifiée divergente

$$\dot{x}_i = u_{i-1,i} x_{i-1} - (u_{i,i+1}^+ + u_{i,i+1}^-) x_i$$



chaîne réversible linéaire

$$\dot{x}_i = -(u_{i,i-1} + u_{i,i+1}) x_i + u_{i-1,i} x_{i-1} + u_{i+1,i} x_{i+1}$$



chaîne réversible ramifiée divergente

$$\dot{x}_i = -(u_{i,i-1} + u_{i,i+1}^+ + u_{i,i+1}^-) x_i + u_{i-1,i} x_{i-1} + u_{i+1,i}^+ x_{i+1} + u_{i+1,i}^- x_{i+1}$$

Nous pourrions trouver facilement de nombreuses structures de ce type et les modèles correspondants dans la littérature chimique [11] .

Tous ces systèmes se présentent sous la forme

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{A} \mathbf{X}$$

où $\mathbf{X}$ est le vecteur des concentrations et $\mathbf{A}$ la matrice de constantes de vitesse.

La méthode de résolution analytique consiste à diagonaliser la matrice $\mathbf{A}$, ce qui dans la nouvelle base des vecteurs propres de $\mathbf{A}$, a pour conséquence de découpler les équations dont l'intégration est alors immédiate.

Pratiquement la solution est donnée par

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} [e^{\lambda_i t}] \mathbf{k}$$

où $\mathbf{M}$ est la matrice des directions propres

$[e^{\lambda_i t}]$ matrice diagonale

$\mathbf{k}$ vecteur des constantes d'intégration

Compte tenu des conditions initiales $\mathbf{X}_0$

$$\mathbf{X}_0 = \mathbf{M} [e^{\lambda_i t_0}] \mathbf{k}$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} [e^{\lambda_i (t-t_0)}] \mathbf{M}^{-1} \mathbf{X}_0$$

III.23 - Modèles non linéaires -

La solution analytique n'est pas connue dans le cas général. Prenons l'exemple simple de deux réactions :

$$\sum_{j=1}^n \alpha_{ji} A_j = 0 \quad i = 1, 2$$

$$\frac{d\xi_1}{dt} = A_1 \exp(-E_1/RT) \prod_{j=1}^n (c_{j0} + \sum_{\ell=1}^2 \alpha_{j\ell} \xi_{\ell})^{\beta_{j1}} - A'_1 \exp(-E'_1/RT) \prod_{j=1}^n (c_{j0} + \sum_{\ell=1}^2 \alpha_{j\ell} \xi_{\ell})^{\gamma_{j1}}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = A_2 \exp(-E_2/RT) \prod_{j=1}^n (c_{j0} + \sum_{\ell=1}^2 \alpha_{j\ell} \xi_{\ell})^{\beta_{j2}} - A'_2 \exp(-E'_2/RT) \prod_{j=1}^n (c_{j0} + \sum_{\ell=1}^2 \alpha_{j\ell} \xi_{\ell})^{\gamma_{j2}}$$

Il faut alors avoir recours à des méthodes numériques ou analogiques d'intégration que nous présentons maintenant.

III.3 - METHODES DE SIMULATION NUMERIQUES ET ANALOGIQUES -

III.31 - Simulation numérique -

C'est la solution la plus couramment adoptée [3] [4] [5] [12]. Parmi les nombreuses méthodes de résolution des systèmes différentiels présentées dans les ouvrages d'analyse numérique [13] [14], les plus utilisées semblent être la méthode d'Euler et la méthode de Runge et Kutta. Cependant, aucun auteur, à notre connaissance, ne semble avoir utilisé la matrice de transition pour simuler l'importante classe des systèmes linéaires en cinétique chimique.

III.311 - Systèmes linéaires - matrice de transition -

Dans le système chimique linéaire non stationnaire

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A} \underline{X}$$

La matrice $\underline{A}(t)$ des constantes des vitesses dépend du temps par l'intermédiaire de la température et, éventuellement, d'effets autocatalytiques ou d'inhibitions. Cette écriture correspond aux modèles linéaires de l'automatique, mais sans le terme de commande $\underline{B} \underline{u}$. La trajectoire temporelle $\underline{X}(t)$ dans l'espace des concentrations est donc

$$\underline{X}(t) = \phi(t, t_0) \underline{X}(t_0)$$

où la matrice de transition $\phi(t, t_0)$ est solution du système différentiel matriciel homogène [15]

$$\dot{\phi}(t, t_0) = \underline{A}(t) \phi(t, t_0)$$

$$\text{avec } \phi(t_0, t_0) = \underline{1}$$

Pour une classe importante de systèmes chimiques, la matrice $\underline{A}$ sera constante (processus stationnaire correspondant à une réaction isotherme). La matrice de transition est alors confondue avec l'exponentielle de matrice

$$\phi(t, t_0) = e^{\underline{A}(t-t_0)} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t-t_0)^i \underline{A}^i}{i!}$$

$$\text{et la solution est } \underline{X}(t) = \left[\sum_{i=0}^{\infty} \frac{(t-t_0)^i \underline{A}^i}{i!} \right] \underline{X}(t_0)$$

L'exponentielle de matrice est calculée numériquement à partir de la définition. Chaque terme de la série contient le précédent. Cette remarque est mise à profit dans la programmation du calcul [13] [16]. Le développement en série est arrêté, lorsque le plus grand des termes de la dernière matrice ajoutée devient inférieur à ε donné.

Toutefois, pour éviter un grand nombre de calculs de la matrice exponentielle,, nous utiliserons les propriétés de la matrice de transition pour trouver la solution $\underline{X}(t)$ par récurrence

$$\underline{X}(t_0 + \delta t) = [e^{\underline{A} \delta t}] \underline{X}(t_0)$$

$$\underline{X}(t_0 + 2 \delta t) = [e^{\underline{A} \delta t}] \underline{X}(t_0 + \delta t)$$

.....

Pour que le système soit stable, il faut que δt soit suffisamment petit afin que les valeurs propres de $e^{\underline{A} \delta t}$ soient < 1 en module [13 p. 98]. Dans la pratique, δt est choisi comme le PGCD des intervalles de temps expérimentaux.

Cette méthode, empruntée à l'automatique, que nous avons appliquée en cinétique chimique, a pour principal intérêt de constituer une méthode générale de simulation numérique de l'importante classe des réactions du premier ordre linéaires.

III.312 - Systèmes non linéaires— Méthode de Runge-Kutta-Merson -

Nous avons utilisé une variante de la méthode classique de Runge, Kutta au quatrième ordre, qui possède une erreur de troncation légèrement plus faible et qui permet de surcroît une estimation de cette erreur de troncation. C'est cette propriété qui est mise à profit dans la méthode pour calculer automatiquement le pas d'intégration. Soit à intégrer :

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}(\underline{x}, t) \text{ avec } \underline{x}(t_0) = \underline{x}_0$$

$$\underline{A}_1 = \frac{1}{3} h \underline{f}[\underline{x}_k, t_k]$$

$$\underline{A}_2 = \frac{1}{3} h \underline{f}[\underline{x}_k + \underline{A}_1, t_k + h/3]$$

$$\underline{A}_3 = \frac{1}{3} h \underline{f}[\underline{x}_k + 0.5 \underline{A}_1 + 0.5 \underline{A}_2, t_k + h/3]$$

$$\underline{A}_4 = \frac{1}{3} h \underline{f}[\underline{x}_k + \frac{3}{8} \underline{A}_1 + \frac{9}{8} \underline{A}_3, t_k + 0.5 h]$$

$$\underline{A}_5 = \frac{1}{3} h \underline{f}[\underline{x}_k + \frac{3}{2} \underline{A}_1 - \frac{9}{2} \underline{A}_3 + 6 \underline{A}_4, t_k + h]$$

$$\text{Alors } \underline{x}_{k+1} = \underline{x}_k + \frac{1}{2} [\underline{A}_1 + 4 \underline{A}_4 + \underline{A}_5]$$

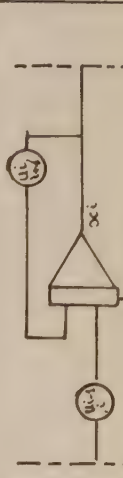
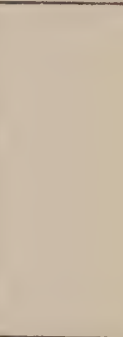
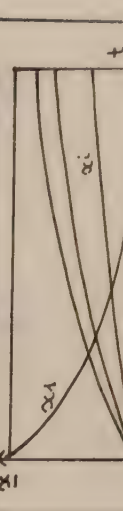
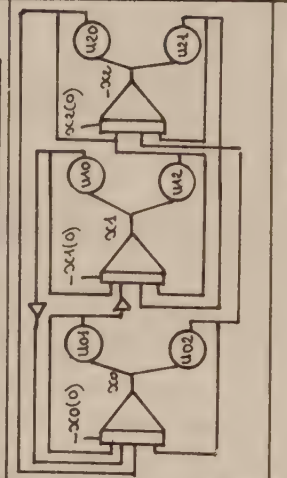
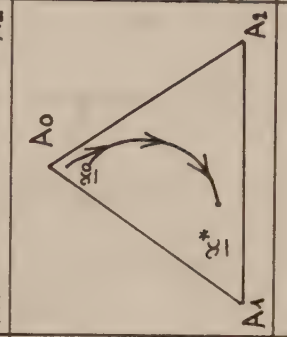
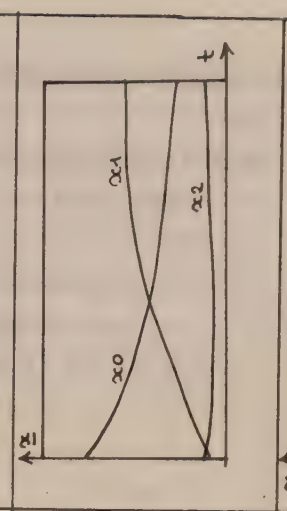
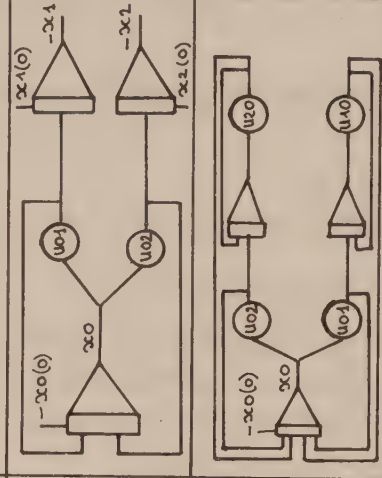
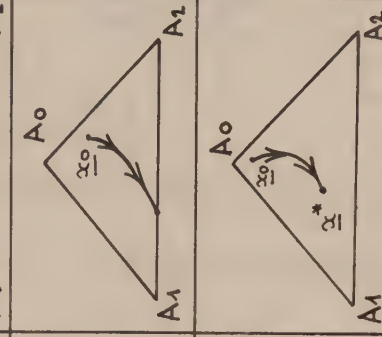
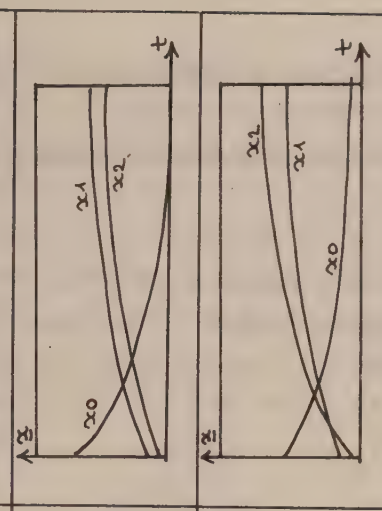
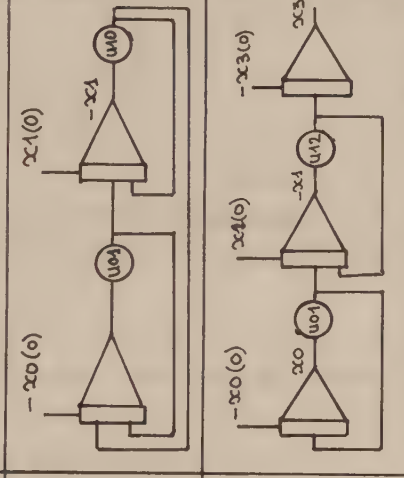
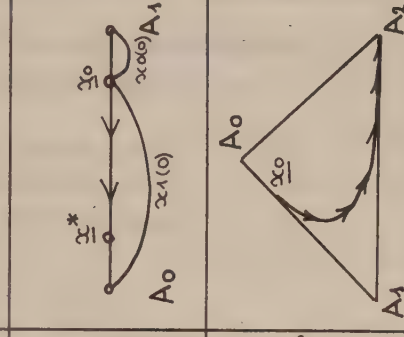
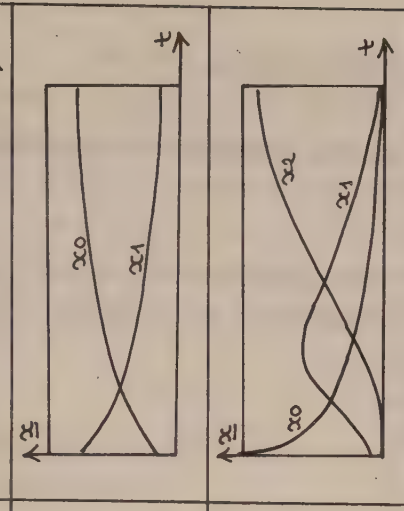
L'estimation de l'erreur de troncation est :

$$\varepsilon = \max_i (A_{1i} - \frac{9}{2} A_{3i} + 4 A_{4i} - \frac{1}{2} A_{5i})$$

L'algorithme de Kutta-Merson maximise h tout en maintenant l'erreur de troncation inférieur à ε donné.

III.32 - Simulation analogique -

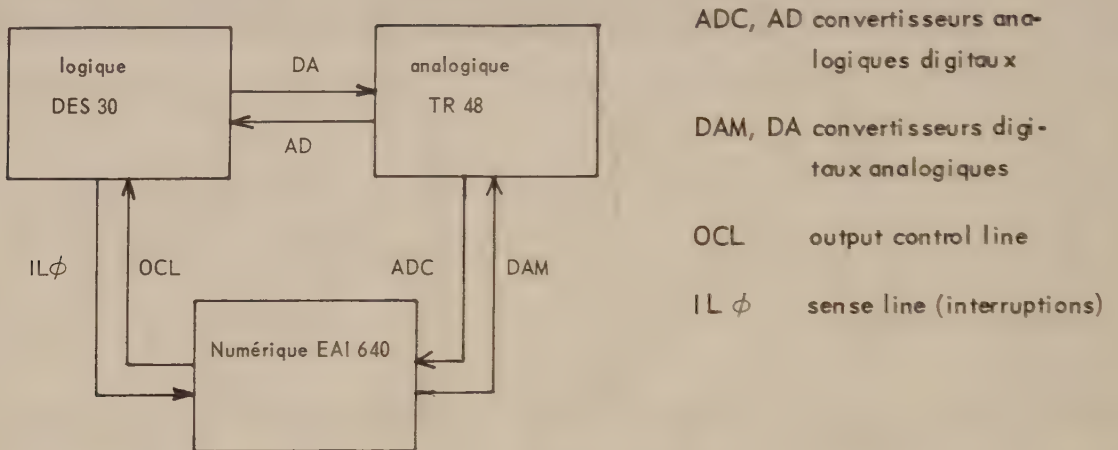
Le calcul analogique s'adapte très bien à la simulation des systèmes différentiels rencontrés en cinétique chimique. En modifiant les concentrations des produits de départ, les constantes de vitesse, la température, on sent « physiquement » le système et ceci peut contribuer à élucider les mécanismes réactionnels. Nous avons montré sur un exemple simple [17], que le calcul analogique seul permet déjà de déterminer les constantes de vitesse, toutefois, la solution hybride vient automatiser cette recherche empirique. Nous donnons sous forme de tableau un certain nombre d'exemples simples de simulation analogique de réactions d'ordre un en chaînes linéaires ou ramifiées divergentes. Les non linéarités les plus fréquentes en cinétique résultent du produit de deux états et nécessiteront donc un multiplieur. La présence d'ordres partiels non unitaires exige l'utilisation des générateurs de fonctions.

SYSTEMES CHIMIQUES COMPLEXES	$A_i \xrightarrow{u_{i+1}} A_{i+1}$ $\forall i=1, n$	$\dot{x}_i = u_{i+1} x_{i-1}$ $- u_{i+1} x_i$ $\forall i=1, n$			
SYSTEMES CHIMIQUES TERNAIRES	$A_0 \xrightarrow{u_{01}} A_1 \xrightarrow{u_{12}} A_2$ $A_0 \xrightarrow{u_{02}} A_2$	$\dot{x}_0 = -(u_{01} + u_{02}) x_0$ $+ u_{10} x_1 + u_{20} x_2$ $\dot{x}_1 = u_{01} x_0 - u_{10} x_1$ $\dot{x}_2 = u_{02} x_0 - u_{20} x_2$			
SYSTEMES CHIMIQUES	$A_0 \xrightarrow{u_{01}} A_1 \xrightarrow{u_{12}} A_2$	$\dot{x}_0 = -(u_{01} + u_{02}) x_0$ $\dot{x}_1 = u_{01} x_0$ $\dot{x}_2 = u_{02} x_0$			
SYSTEMES CHIMIQUES BINAIRES	$A_0 \xrightarrow{u_{01}} A_1$	$\dot{x}_0 = -u_{01} x_0$ $\dot{x}_1 = u_{01} x_0$			

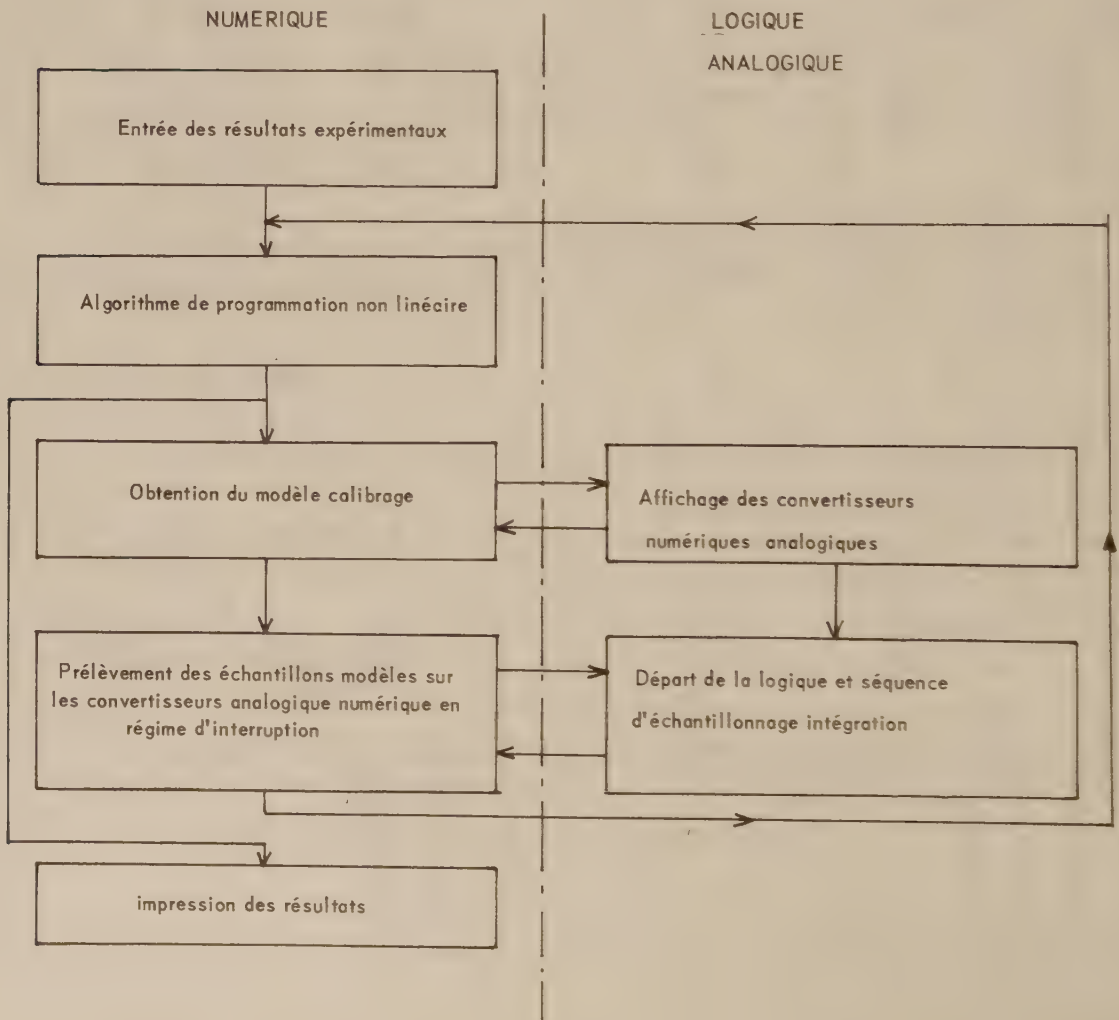
III.4 - MISE EN OEUVRE D'UNE METHODE D'IDENTIFICATION HYBRIDE -

III.4.1 - Organisation générale de la méthode - Etude d'une séquence hybride d'échantillonnage intégration -

L'ensemble des 8 programmes (4 en Fortran - 4 en Assembleur) constituant la méthode, est conçu pour un ensemble hybride EAI (ordinateur EAI 640 16 k - logique DES 30 - calculateur analogique EAI TR 48) dont la configuration est la suivante :

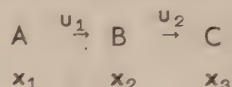


L'organigramme simplifié est donc le suivant :



En fait, la même méthode mais entièrement numérique consiste à substituer aux séquences d'échantillonnage intégration une sous routine matrice exponentielle ou Kutta Merson. Nous reviendrons sur la comparaison des deux méthodes et nous proposons d'expliquer sur un exemple simple, une séquence d'échantillonnage intégration faisant intervenir les trois calculateurs. Cette séquence sera utilisée par le calculateur numérique pour le calcul de la distance objet modèle et permettra à l'algorithme de programmation non linéaire, d'orienter de manière favorable le modèle par l'intermédiaire des convertisseurs digitaux-analogiques.

L'exemple traité est l'identification des constantes u_1 et u_2 dans le système chimique



où A = isopropyl benzène
 B = isopropyl butyl benzène
 C = isopropyl dibutylbenzène

(exemple donné par Aris - alkylation de l'isopropylbenzène par le n butyle en présence de HF [2]).

Le modèle différentiel choisi pour représenter ces réactions et qui est câblé sur la figure, est

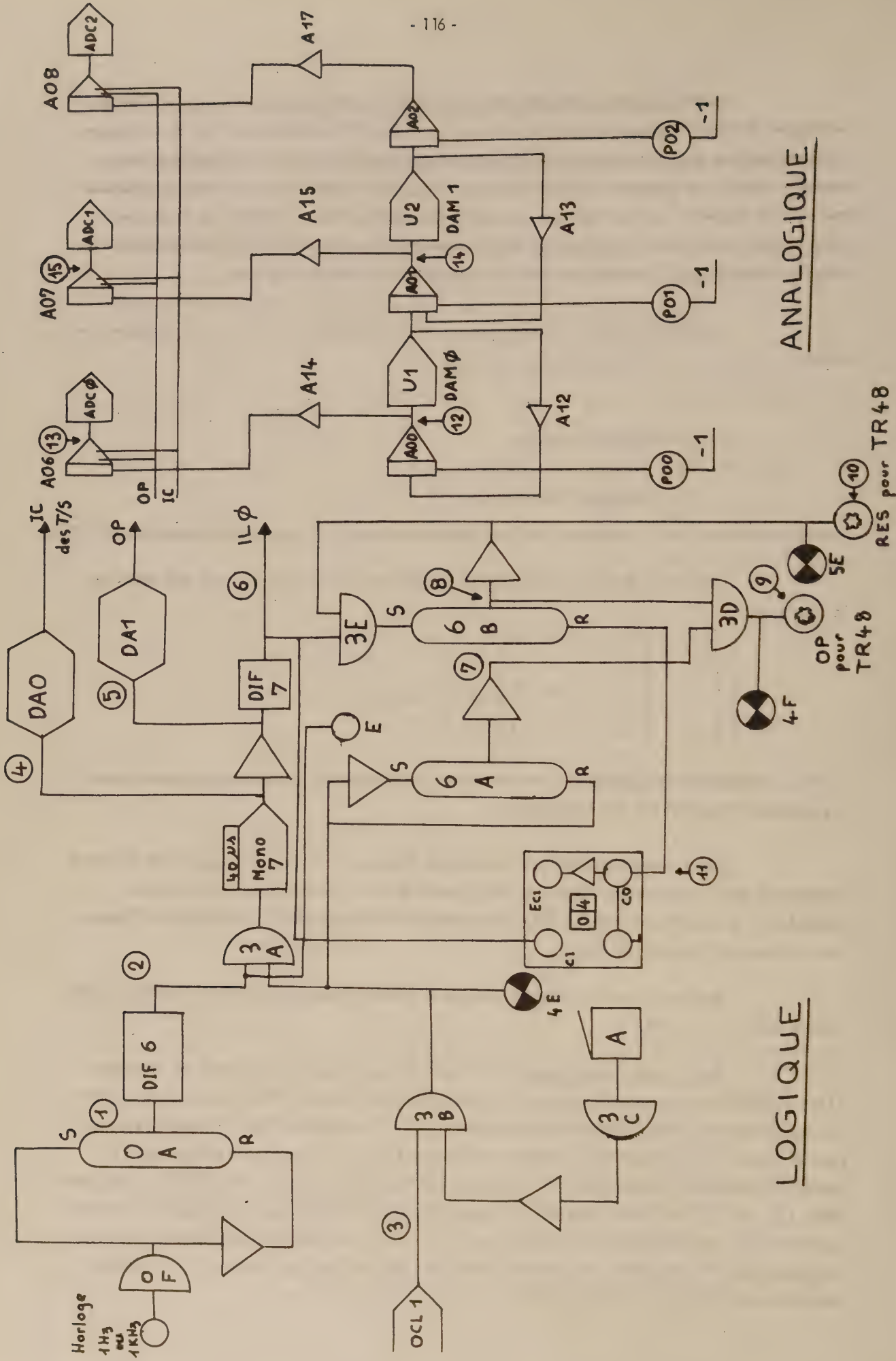
$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \circ \\ x_1 \end{array} \\ \begin{array}{c} \circ \\ x_2 \end{array} \\ \begin{array}{c} \circ \\ x_3 \end{array} \end{array} = \begin{array}{ccc} -u_1 & 0 & 0 \\ u_1 & -u_2 & 0 \\ 0 & u_2 & 0 \end{array} \begin{array}{c} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{array}$$

u_1 et u_2 représentent les constantes de vitesse des deux réactions supposées du premier ordre. Le modèle différentiel est dès lors linéaire.

Nous avons reproduit les schémas de câblage de la partie logique et de la partie analogique. Nous avons repéré 15 points intéressants dans le montage (numéros encadrés - exemple ① à la sortie de flip flop OA). Nous avons reporté pour chacun de ces points l'évolution du signal en fonction du temps.

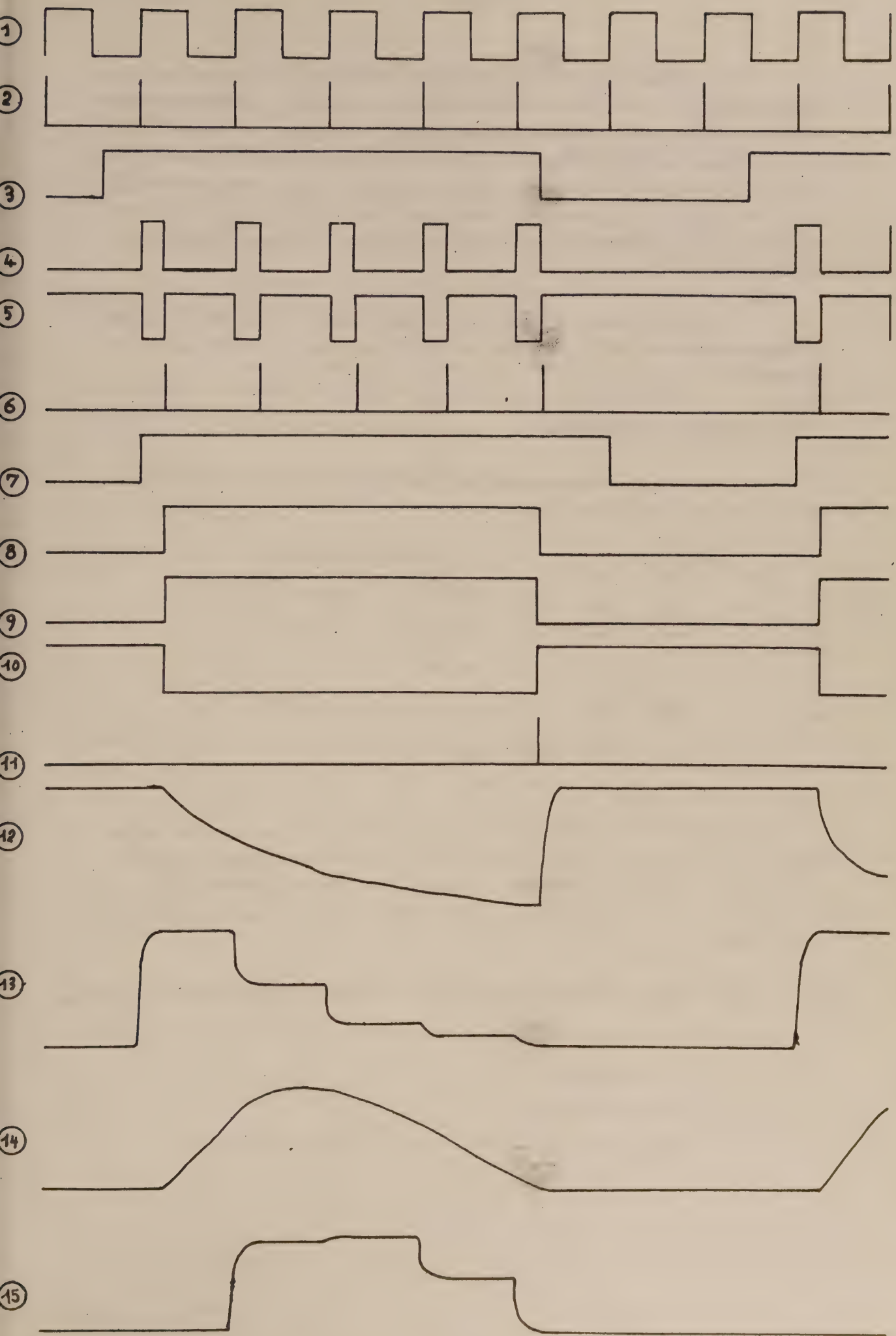
Analysons une séquence d'intégration échantillonnage avec 5 points prélevés par courbe, soit 3×5 points.

En ① nous trouvons, après synchronisation, un signal en créneaux, de fréquence (1 Hz ou 500 Hz par exemple) synchronisé avec l'horloge interne (1 MHz). Après différentiation des fronts montants, nous obtenons les impulsions ②. A un instant donné, aléatoire par rapport au signal ②, le calculateur numérique déclenche l'OCL 1 ③ et, par la même, ouvre la porte 3A, permettant au monostable 7 de générer les fonctions de commande IC-OP des track and store ④ et ⑤. Les fronts montants du signal ⑤ sont différenciés et les impulsions correspondantes ⑥ sont dirigées sur l'interruption IL ϕ . Le calculateur numérique exécute dès lors son programme d'interruption dans lequel il vient lire les courbes simulées sur le calculateur analogique (ADC ϕ ⑬ ADC1 ⑮ ADC 2).



LOGIQUE

ANALOGIQUE

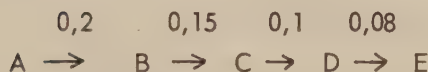
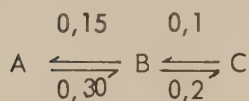
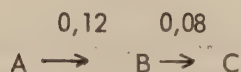
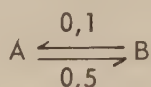


Le produit logique des flip flop 6 A en (7) et 6 B en (8) est effectué par la porte 3D pour commander le mode «Operate» de tout le montage analogique (9) à l'exception cependant des « track and store ». Lors de la 5ème interruption (le décompteur étant chargé à + 4), la sortie du décompteur (11) fait passer 6 B à l'état zéro, et par suite, arrête la séquence d'intégration. Nous avons présenté la simulation des concentrations x_1 et x_2 respectivement en (12) et (14). Les signaux (13) et (15) représentent aussi x_1 et x_2 mais traités par les track and store afin d'éviter la saisie de données au vol. L'ensemble analogique : montage de simulation-track and store travaille donc en multivitesse.

Si un autre exemple doit être traité, la logique reste inchangée, seul, le câblage analogique doit être refait et le nombre de points échantillonnés, éventuellement changé sur le décompteur.

III.42 - Quelques exemples traités -

Plusieurs exemples en simulation, bruités et non bruités, nous ont servi à mettre au point la méthode, parmi lesquels :



Par ailleurs la méthode a servi à identifier le réacteur chimique du point de vue thermique [18] et une batterie de four de fonderie [19]. Les listings et modes d'emploi des programmes, tant numérique qu'hybride, sont rassemblés dans le Diplôme d'Etudes Approfondies de J. Comiti [10]. A titre d'illustration, voici quelques précisions complémentaires sur trois exemples traités.

III.421 - Alkylation de l'isopropylbenzène par le n butyle en présence d'acide fluorhydrique-



A : isopropylbenzène

B : isopropyl butyl benzène

C : isopropyl di butyl benzène

Les résultats expérimentaux relatifs à cet exemple simple sont donnés par Aris [2] :

+	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,25	2,5	3,0
x_1	1	0,60	0,37	0,22	0,14	0,107	0,08	0,05
x_2	0	0,38	0,58	0,68	0,71	0,715	0,71	0,69
x_3	0	0,02	0,05	0,10	0,15	0,178	0,21	0,26

L'identification faite en numérique et en hybride à partir de points de départ $u_1(0) = 0.1$ et $u_2(0) = 0.1$ a donné $u_1 = 1.001$ et $u_2 = 0.153$.

Les temps de calcul et les résultats sont comparables dans les deux méthodes. Le modèle identifié permet de réaliser une simulation de la cinétique de réaction très proche des points expérimentaux figure page suivante .

III.422 - Réactions d'isomérisation des xylènes -

Posons

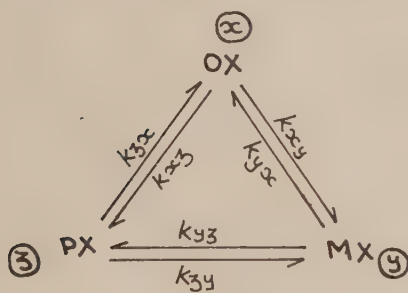
COX = concentration en orthoxylène = x

CMX = concentration en méthaxylène = y

CPX = concentration en paraxylène = z

CEB = concentration en éthylbenzène = t

Si $T < 400^\circ K$, nous montrons (cf chapitre IV p. 151) que $C_t \simeq 0$, le système est alors ternaire et en faisant l'hypothèse d'ordre unitaire, le modèle dynamique s'écrit :



$$\frac{dx}{dt} = -(k_{xy} + k_{xz}) X + k_{yx} Y + k_{zx} Z$$

$$\frac{dy}{dt} = k_{xy} X - (k_{yx} + k_{yz}) Y + k_{zy} Z$$

$$\frac{dz}{dt} = k_{xz} X + k_{yz} Y - (k_{zx} + k_{zy}) Z$$

Nous avons pu montrer par ailleurs expérimentalement que $k_{xz} = k_{zx} = 0$ (pp.65-66)

En tenant compte de la conservation du nombre de molécules (réactions intramoléculaires)

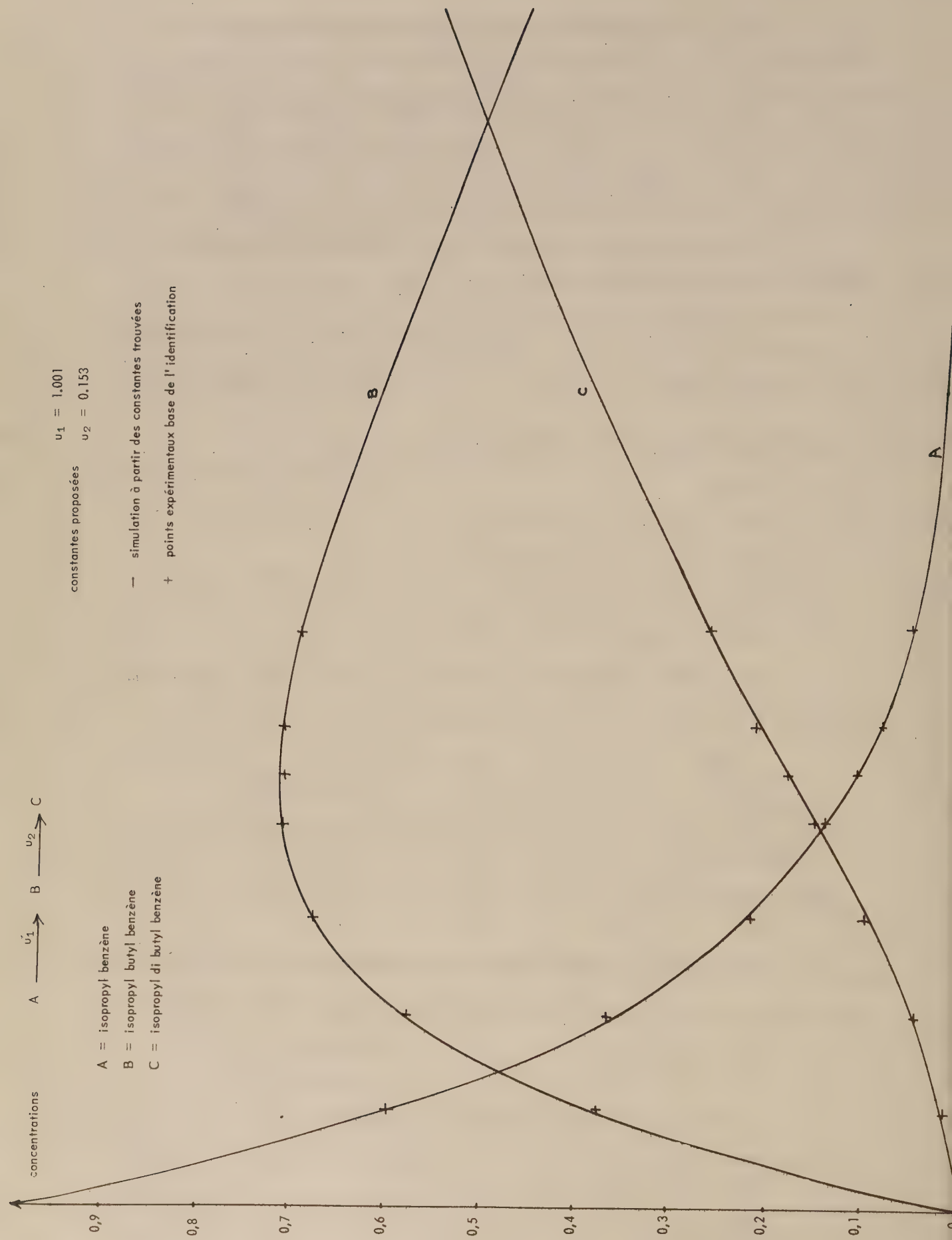
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = \frac{dz}{dt} = 0$$

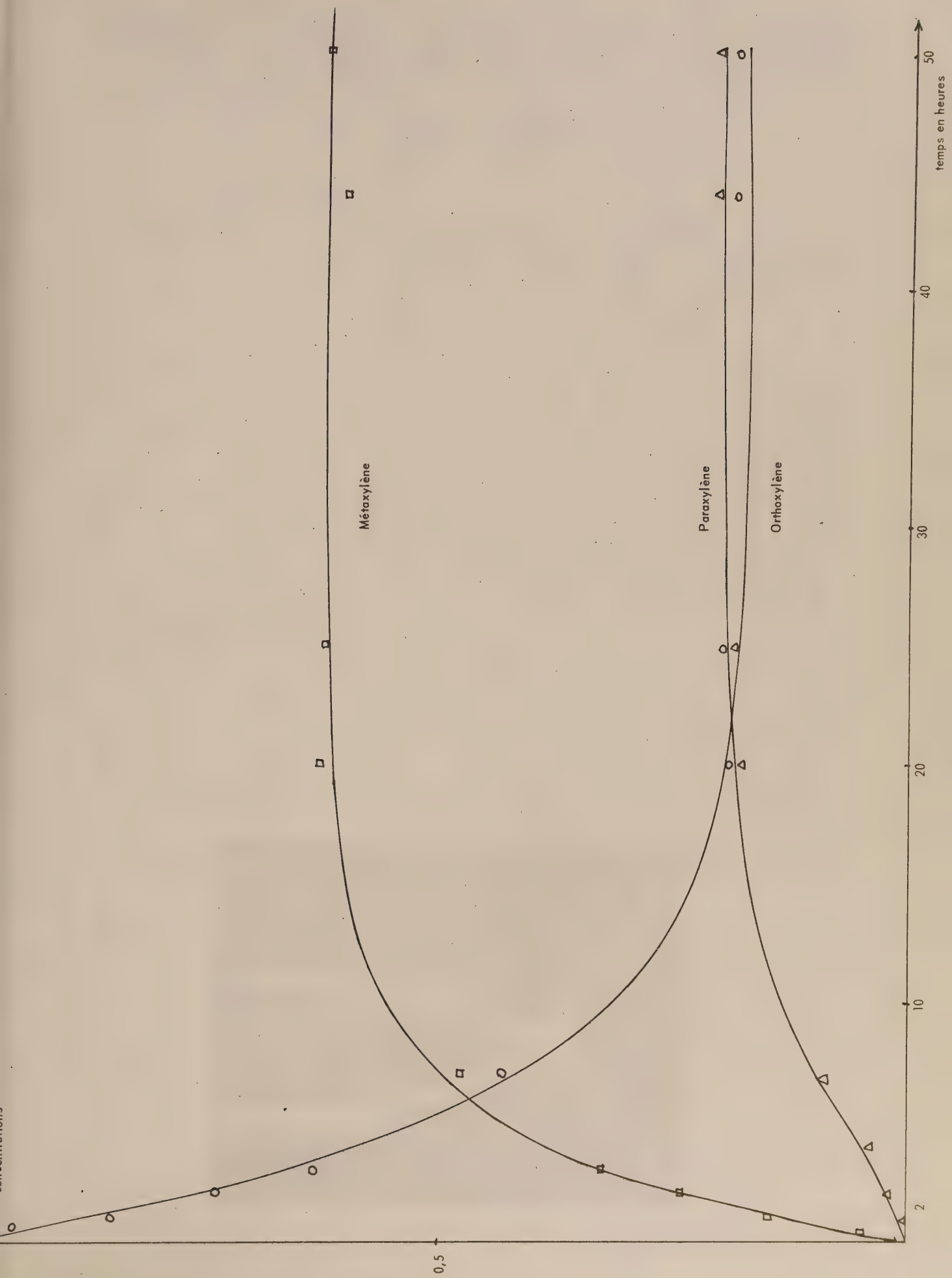
Le système se simplifie pour devenir

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x + k_2 y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y - k_3 y + k_4 z$$

$$x + y + z = 1$$





L'identification a été faite en utilisant les données d'une publication de Allen et Yats [21] contenant les résultats de quatre expériences avec des conditions initiales différentes. Les résultats numériques obtenus sur un ensemble de données sont :

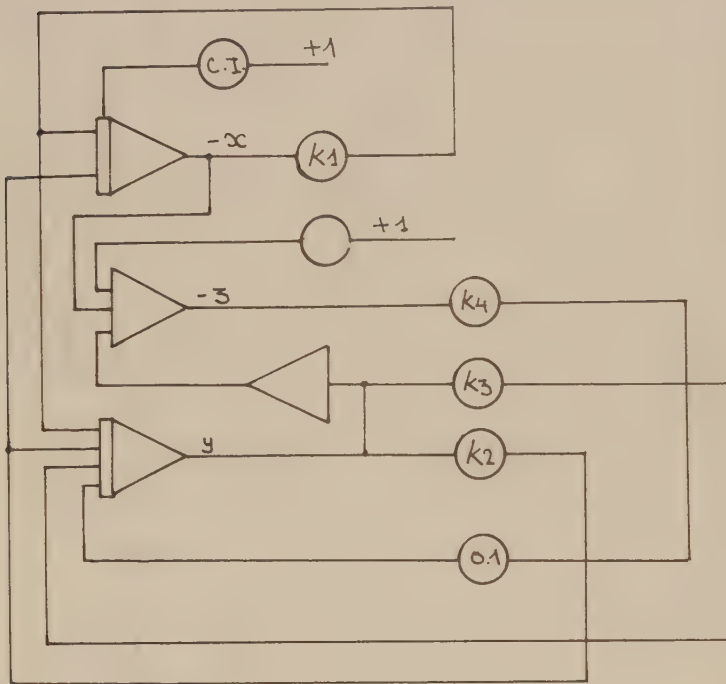
$$k_1 = 0.15 \text{ mole heure}^{-1}$$

$$k_2 = 0.04 \text{ mole heure}^{-1}$$

$$k_3 = 0.08 \quad \ll$$

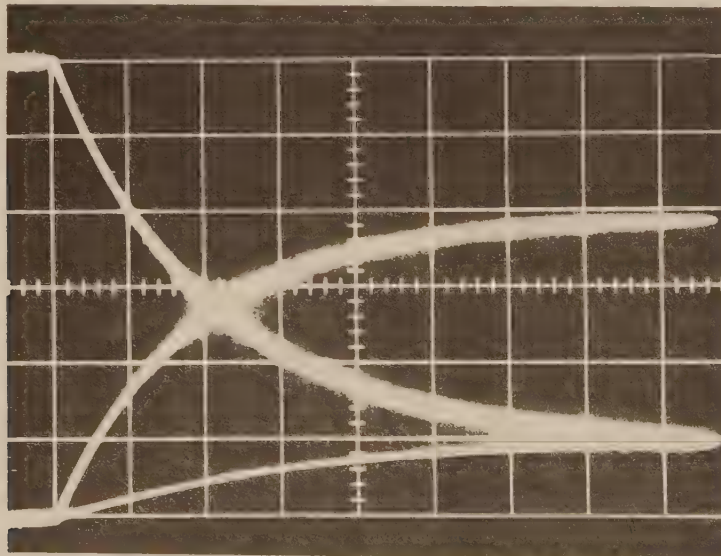
$$k_4 = 0.25 \quad \ll$$

et rendent compte assez bien des trois autres expériences.



réaction d'isomérisation des xylènes - cablage analogique.

La photo représente l'allure du phénomène dans le temps. La courbe décroissante représente l'ortho-xylène, la courbe croissante supérieure le méta-xylène, la troisième le para-xylène.



Nous donnons sur cet exemple linéaire, une comparaison de la méthode d'identification en numérique et de notre solution hybride, avec des résultats expérimentaux non bruités, puis bruités, et en changeant les points de départ dans l'espace paramétrique. Dans la méthode numérique, le système différentiel est intégré par exponentiation de matrice. Nous observons un rapport de 40 à 50 en temps de calcul en faveur de notre méthode.

$$A \begin{matrix} \xrightarrow{0,300} \\ \xleftarrow{0,150} \end{matrix} B \begin{matrix} \xrightarrow{0,200} \\ \xleftarrow{0,100} \end{matrix} C$$

OBJET NON BRUITE -

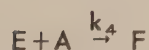
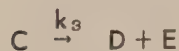
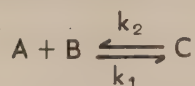
HYBRIDE	Expérience		u_1	u_2	u_3	u_4	E.Q.M.	T
	1	Départ	0,300	0,150	0,200	0,100		
		Résultat	0,302	0,151	0,200	0,095	0,0064	25 s
	2	Départ	0,100	0,100	0,100	0,200		
		Résultat	0,298	0,146	0,210	0,110	0,0073	25 s
	3	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Résultat	0,314	0,167	0,230	0,140	0,014	45 s
NUMERIQUE	Expérience		u_1	u_2	u_3	u_4	E.Q.M.	T
	1	Départ	0	0	0	0		
		Résultat	0,300	0,150	0,200	0,100	0	14 min.
	2	Départ	0,100	0,100	0,100	0,200		
		Résultat	0,300	0,150	0,200	0,100	0	13 min.
	3	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Résultat	0,300	0,150	0,200	0,100	0	15 min.

OBJET BRUITE ($\sigma = 5\%$ de x)

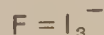
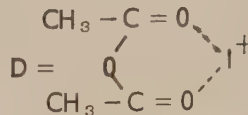
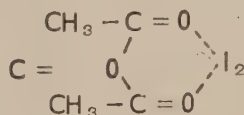
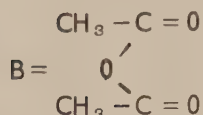
HYBRIDE	Expérience		u_1	u_2	u_3	u_4	E.Q.M.	T
	1	Départ	0,300	0,150	0,200	0,100		
		Arrivée	0,292	0,153	0,197	0,101	0,024	25 s.
	2	Départ	0,100	0,100	0,100	0,200		
		Arrivée	0,293	0,155	0,194	0,099	0,024	25 s.
	3	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Arrivée	0,302	0,167	0,212	0,125	0,025	60 s.
NUMERIQUE	Expérience		u_1	u_2	u_3	u_4	E.Q.M.	T
	1	Départ	0	0	0	0		
		Arrivée	0,298	0,167	0,198	0,109	0,022	15 min.
	2	Départ	0,100	0,100	0,100	0,200		
		Arrivée	0,298	0,167	0,198	0,109	0,022	14 min.
	3	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Arrivée	0,298	0,167	0,198	0,109	0,022	16 min.

III.423 - Exemple non linéaire -

Cet exemple est inspiré de l'étude d'un mécanisme réactionnel proposé pour interpréter des réactions de type Friedel-Crafts catalysées par l'iode [22].



avec $A = I_2$



Le modèle cinétique correspondant est non linéaire :

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_2 C - k_4 E A$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 A - k_3 C - k_2 C$$

$$\frac{dD}{dt} = k_3 C$$

$$\frac{dE}{dt} = k_3 C - k_4 E A$$

$$\frac{dF}{dt} = k_4 E A$$

Le corps B (anhydride acétique) n'apparaît pas dans le mécanisme car il est en excès. Ce mécanisme a été étudié en simulation par la méthode numérique et la méthode hybride, sur des données bruitées et non bruitées.

Cet exemple a mis en évidence la force et la faiblesse de la méthode hybride : l'identification des quatre constantes qui a demandé près de 2 h de calcul sur IBM 1130 a été achevée en 1 mn 20 sec. par voie hybride. Cependant, la méthode hybride s'est avérée moins précise sur ce modèle non linéaire en raison de la présence des multiplieurs.

La présence d'un bruit gaussien d'écart type $\sigma = 5\%$ de la valeur exacte de la mesure entraîne une erreur quadratique moyenne de 0,04, ce qui est tout-à-fait acceptable du point de vue chimique.

Le tableau comparatif suivant entre la méthode numérique et la méthode hybride, montre que le gain de temps est encore plus à l'avantage de l'hybride dans les systèmes différentiels non linéaires. Le rapport des vitesses est sur cet exemple de l'ordre de 100. La méthode d'intégration numérique de Kutta Merson est en effet lente. Un modèle plus complexe creuserait encore l'écart des performances puisque le temps de calcul de l'hybride n'augmenterait pratiquement pas en raison des intégrations parallèles en analogique.



B en excès on pose $u_1' = u_1 [B_0] \quad u_1^* = 0,500 \quad u_3^* = 0,300$
 $u_2^* = 0,100 \quad u_4^* = 1,00$

METHODE NUMERIQUE .

		u ₁	u ₂	u ₃	u ₄	E.Q.M	T IBM1130
Départ		0	0	0	0		
Objet non bruité	5 courbes observables	0,500	0,100	0,300	1,00	0	1h 50 min
	3 courbes observables	0,500	0,100	0,300	1,00	0	2h
Objet bruité σ = 0,05 de x	5 courbes observables	0,507	0,106	0,301	1,02	0,040	1h 40'
	3 courbes observables	0,515	0,117	0,305	1,00	0,044	1h 50'
Objet bruité σ = 0,10 de x	5 courbes observables	0,515	0,112	0,303	1,05	0,080	2h
	3 courbes observables	0,530	0,137	0,310	1,00	0,088	1h30'

METHODE HYBRIDE .

OBJET NON BRUITE	Expérience		u ₁ '	u ₂	u ₃	u ₄	E.Q.M.	T
	1	Départ	0,500	0,100	0,300	1,00		
		Résultat	0,498	0,104	0,300	0,999	0,008	1' 20''
	2	Départ	0,400	0,200	0,200	0,800		
		Résultat	0,517	0,120	0,303	0,968	0,009	1' 20''
	3	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Résultat	0,517	0,120	0,302	0,967	0,009	1' 25''
	4	Départ	0,100	0,100	0,100	0,100		
		Résultat	0,511	0,115	0,302	0,958	0,009	2'
	Expérience		u ₁ '	u ₂	u ₃	u ₄	E.Q.M.	T
OBJET BRUITE σ = 0,05	1	Départ	0,500	0,100	0,300	1,00		
		Résultat	0,515	0,112	0,305	1,06	0,040	1' 20''
	2	Départ	0,400	0,400	0,400	0,400		
		Résultat	0,520	0,120	0,306	0,104	0,040	1'20''
	3	Départ	0,100	0,100	0,100	0,100		
		Résultat	0,537	0,135	0,302	1,00	0,041	1'35''
	4	Départ	1,00	1,00	1,00	1,00		
		Résultat	0,544	0,140	0,302	0,964	0,042	1' 25''

III.42 - Conclusions - Comparaison numérique-hybride -

Les méthodes de simulation ou d'identification proposées, qu'elles soient numériques, analogiques ou hybrides, constituent un outil précieux pour le chimiste. Ces méthodes permettent de mieux connaître le système chimique, d'avancer des hypothèses sur les mécanismes de réaction, d'aider à la conception des réacteurs. C'est ainsi que les paramètres identifiés dans la méthode hybride ne sont pas forcément les constantes de vitesse, mais peuvent être des conditions aux limites. Si, par exemple, les équations cinétiques sont connues et le temps de contact imposé, la méthode hybride permet de déterminer rapidement la composition à donner au mélange entrant pour obtenir un produit de qualité donnée en sortie de réacteur (problème de tir ou d'intégration à rebours).

Nous présentons sous forme de tableau une comparaison entre la méthode hybride d'identification paramétrique que nous avons développée et la version numérique de la méthode du modèle. A part la visualisation et la très grande rapidité d'intégration de l'hybride, la comparaison reste favorable au numérique. Toutefois, nous pensons que la plupart des inconvénients de l'hybride résulte d'un software beaucoup moins développé que pour le numérique. En conclusion, nous pensons que l'analogique seul, et mieux encore l'hybride, peuvent constituer des techniques d'appoint appréciables dans divers domaines de la chimie.

HYBRIDE	NUMERIQUE
Mise en oeuvre complexe 3 calculateurs en ligne : analogique, logique, numérique 2 langages de programmation : Fortran Assembleur	Programmation plus simple : 1 seul calculateur 1 seul langage : Fortran
Intervention du temps en raison de l'analogique : synchronisation par horloge interne ou par logique - régime d'interruptions	pas de problème de temps au niveau de la programmation
Apparition d'un problème de contraintes fictives sur la commande : calibrage des paramètres	pas de contraintes nouvelles sur la commande
Nécessité d'un calibrage sur l'état - risque de saturation résultant de l'orientation donnée par l'algorithme de P N L	pas de problème de calibrage sur l'état
Visualisation sur oscilloscope - recherche empirique sur le modèle très intéressante	visualisation malaisée et en tous cas plus longue
Temps de calculs très courts en raison des performances de l'analogique	temps de calculs longs en raison des intégrations répétées des systèmes différentiels
Précision limitée surtout en non linéaire à cause des multiplieurs ou des générateurs de fonctions	Précision du numérique supérieure .

ANNEXE III - ALGORITHMES DE PROGRAMMATION NON LINEAIRE

La programmation non linéaire rassemble les diverses méthodes analytiques ou numériques d'optimisation d'une fonction ou relation fonctionnelle non linéaire, mono ou multi-variables, indépendantes ou soumises à contraintes égalités ou inégalités. Un nombre important de méthodes de traitement sur ordinateur a été proposé dans la dernière décade : méthodes de Hooke et Jeeves, de Rosenbrock, de Fletcher et Powell, méthodes du nombre d'or, du gradient.. [23] [24].

Nous présentons simplement ici deux méthodes parmi les plus évoluées, une méthode heuristique : la méthode de Rosenbrock, une méthode du second ordre dite de Fletcher et Reeves.

Algorithme de Rosenbrock [25] -

Il s'agit d'une méthode de recherche directe avec pas variable, donc présentant des phases d'accélération dans la progression vers l'optimum et présentant la particularité de changer de direction de recherche pour éviter les arêtes de résolution. C'est surtout cette dernière possibilité qui confère à la méthode sa puissance. Nous utilisons l'indice k pour désigner la phase de recherche sur la base B_k .

1ère étape - La base B_k de R_n est $B_k = \{\underline{\xi}_i^k\}$ pour $i = 1, n$. Nous disposons d'un vecteur des pas $\underline{d}^T = [d_1, d_2, \dots, d_i, \dots, d_n]$ et d'un point de départ $A_0 : \underline{x}_0^T = [x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n]$. Les x_i représentent les coordonnées de A_0 sur B_k .

A partir de A_0 nous nous déplaçons successivement et parallèlement aux axes avec un test pour savoir si la fonctionnelle décroît dans l'hypothèse d'une recherche de minimum. Si oui, on pose $d_i = \alpha d_i$ (au sens Fortran avec $\alpha = 3$ conseillé par Rosenbrock). Si non, on fait $d_i = -\beta d_i$ (avec $\beta = 0.5$).

Lorsque toutes les directions ont donné au moins un succès suivi d'un échec, alors la recherche, parallèlement aux axes de la base B_k , est abandonnée.

2ème étape : la rotation - Nous définissons un système de générateurs de R_n par la relation

$$\underline{A}_\ell^k = \sum_{i=1}^n d_i \underline{\xi}_i^k \quad 1 \leq \ell \leq n$$

$$\underline{A}_1^k = d_1 \underline{\xi}_1^k + d_2 \underline{\xi}_2^k + \dots + d_{n-1} \underline{\xi}_{n-1}^k + d_n \underline{\xi}_n^k$$

$$\underline{A}_2^k = d_2 \underline{\xi}_2^k + \dots + d_{n-1} \underline{\xi}_{n-1}^k + d_n \underline{\xi}_n^k$$

$$\dots$$

$$\underline{A}_{n-1}^k = \dots + d_{n-1} \underline{\xi}_{n-1}^k + d_n \underline{\xi}_n^k$$

$$\underline{A}_n^k = \dots + d_n \underline{\xi}_n^k$$

Ce système est évidemment libre par construction. Remarquons que $\underline{A}_1^k$ représente le vecteur de R_n qui nous conduit du point de départ A_0 au point où est décidée la rotation. $\underline{A}_1^k$ représente donc le vecteur de déplacement global. Nous nomons ce vecteur et construisons à partir de A_1 une nouvelle base orthonormée de R_n par la procédure d'orthogonalisation de Gram-Schmidt. Posons :

$$\underline{D}_i^k = \underline{A}_i^k - \sum_{\ell=1}^{i-1} [(\underline{A}_i^k)^T (\underline{\xi}_\ell^{k+1})] \underline{\xi}_\ell^{k+1} \quad \text{pour } i = 1, 2, \dots, n.$$

$$\underline{\xi}_i^{k+1} = \frac{\underline{D}_i^k}{\|\underline{D}_i^k\|} \quad \text{pour } i = 1, \dots, n.$$

La nouvelle base orthonormée est $B_{k+1} = \{ \underline{\xi}_i^{k+1} \}$ pour $i = 1, \dots, n$.

En effet

$$\underline{\xi}_1^{k+1} = \frac{\underline{D}_1^k}{\|\underline{D}_1^k\|} = \frac{\underline{A}_1^k}{\|\underline{A}_1^k\|} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i \underline{\xi}_i^k}{\sum_{i=1}^n (d_i^2)} \quad \text{est bien unitaire}$$

$$\underline{\xi}_2^{k+1} = \frac{\underline{D}_2^k}{\|\underline{D}_2^k\|} = \frac{\underline{A}_2^k - [(\underline{A}_2^k)^T (\underline{\xi}_1^{k+1})] \underline{\xi}_1^{k+1}}{\|\underline{D}_2^k\|}$$

$\underline{\xi}_2^{k+1}$ est bien unitaire, et de surcroît, orthogonal au premier car

$$(\underline{\xi}_1^{k+1})^T (\underline{\xi}_2^{k+1}) = \frac{(\underline{\xi}_1^{k+1})^T \underline{A}_2^k - (\underline{A}_2^k)^T (\underline{\xi}_1^{k+1})}{\|\underline{D}_2^k\|} = 0$$

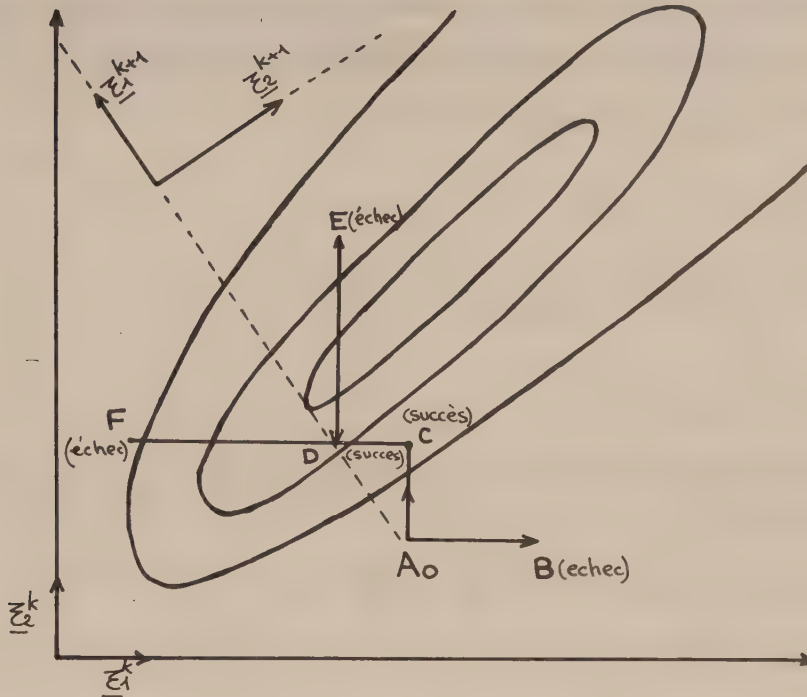
de même $\underline{\xi}_3^{k+1}$ est unitaire et orthogonal à $\underline{\xi}_1^{k+1}$ et $\underline{\xi}_2^{k+1}$

$$\underline{\xi}_3^{k+1} = \frac{\underline{A}_3^k - [(\underline{A}_3^k)^T (\underline{\xi}_1^{k+1})] (\underline{\xi}_1^{k+1}) - [(\underline{A}_3^k)^T (\underline{\xi}_2^{k+1})] (\underline{\xi}_2^{k+1})}{\|\underline{D}_3^k\|}$$

$$(\underline{\xi}_1^{k+1})^T (\underline{\xi}_3^{k+1}) = \frac{(\underline{\xi}_1^{k+1})^T \underline{A}_3^k - (\underline{A}_3^k)^T (\underline{\xi}_1^{k+1})}{\|\underline{D}_3^k\|} = 0$$

$$(\underline{\xi}_2^{k+1})^T (\underline{\xi}_3^{k+1}) = \frac{(\underline{\xi}_2^{k+1})^T \underline{A}_3^k - (\underline{A}_3^k)^T (\underline{\xi}_2^{k+1})}{\|\underline{D}_3^k\|} = 0$$

La phase de rotation est achevée et on repart sur la nouvelle base B_{k+1} selon la procédure décrite dans la première étape. Le test de sortie porte sur un nombre maximum d'appels à la fonction, ou sur une norme donnée de $\underline{A}_1^k$. Pour illustrer ce mécanisme, nous nous plaçons dans R_2



En partant de A_0 , l'essai B donne un échec, et une réduction du pas selon $\underline{\xi}_1^k$ ($d_1 = \beta d_1$) est décidée. L'essai suivant en C est un succès et nous accélérons la recherche selon $\underline{\xi}_2^k$ ($d_2 = \alpha d_2$). L'essai suivant en D marque un succès selon $\underline{\xi}_1^k$, puis l'essai en E un échec selon $\underline{\xi}_2^k$. Après l'essai en F, nous avons obtenu un succès suivi d'un échec dans chaque direction. La procédure de rotation est alors mise en oeuvre et les nouveaux vecteurs de base sont $\underline{\xi}_1^{k+1}$ parallèle au déplacement global $A_0 D$, et $\underline{\xi}_2^{k+1}$ normé et orthogonal à $\underline{\xi}_1^{k+1}$.

La méthode de Fletcher et Reeves [26] -

Parmi les méthodes de plus grande pente, les gradients conjugués représentent les algorithmes les plus évolués et les plus rapides. La convergence de ces méthodes sur une forme quadratique d'ordre n se fait en n recherches monovariées selon des directions conjuguées. Toute fonction au voisinage de l'optimum pouvant être approximée par un développement au second ordre, les méthodes pourront s'appliquer à toute fonction en gardant une grande rapidité de convergence. Le développement théorique rigoureux est long [26], nous en reconstituons ici les principales phases.

Nous allons montrer en premier lieu que l'optimum selon une direction $\underline{\xi}$ est atteint lorsque le gradient ∇f au point courant est orthogonal à $\underline{\xi}$. Puis nous montrerons que n recherches selon des directions $\underline{\xi}$ conjuguées par rapport à la matrice A de la forme quadratique, conduisent au minimum. Ignorant A , la matrice hessien de f , nous montrerons comment construire

n directions conjuguées en utilisant seulement les gradients, ce qui permettra de décrire la méthode de Fletcher et Reeves.

Soit l'application de R_n dans R

$$f(\underline{x}) = f(\underline{x}^*) + \frac{1}{2} (\underline{x} - \underline{x}^*)^T A (\underline{x} - \underline{x}^*) \quad (1)$$

où A est définie positive. (1) représente valablement $f(\underline{x})$ quelconque au voisinage de $\underline{x}^*$.

Soit $\underline{x}_k$ et $\underline{\xi}_k$ le point de base et la direction de recherche de la kème itération.

Le minimum restreint $\underline{x}_{k+1}$ de f selon $\underline{\xi}_k$ sera atteint pour s_k

$$f(\underline{x}_{k+1}) = \min_s [f(\underline{x}_k + s_k \underline{\xi}_k)]$$

$$\text{Autour de } \underline{x}_{k+1}, df = \left(\frac{df}{ds}\right) ds = \nabla f_{k+1}^T \underline{\Delta x} = ds_k (\underline{\xi}_k^T) \nabla f_{k+1} = 0$$

Soit :

$$(\underline{\xi}_k^T) \nabla f_{k+1} = 0 \quad (2)$$

ce qui établit que le minimum dans la direction $\underline{\xi}_k$ est atteint lorsque ∇f_{k+1} est orthogonal à la direction de recherche

$$\nabla f_{k+1} = A(\underline{x}_{k+1} - \underline{x}^*) = A(\underline{x}_k + s_k \underline{\xi}_k - \underline{x}^*)$$

$$\nabla f_{k+1} = \nabla f_k + s_k A \underline{\xi}_k \quad (3)$$

En substituant ∇f_{k+1} dans (2) nous obtenons

$$s_k = \frac{-(\underline{\xi}_k^T) \nabla f_k}{(\underline{\xi}_k^T) A (\underline{\xi}_k)} \quad (4)$$

Etablissons que n progressions semblables selon des $\underline{\xi}$ conjugués conduisent à l'optimum



$$\underline{x}_{n+1} = \underline{x}_i + \sum_{r=i}^n s_r \underline{\xi}_r$$

$$\nabla f_{n+1} = A(\underline{x}_{n+1} - \underline{x}^*) = A(\underline{x}_i - \underline{x}^*) + \sum_{r=i}^n s_r A \underline{\xi}_r$$

$$\nabla f_{n+1} = \nabla f_i + \sum_{r=i}^n s_r A \underline{\xi}_r$$

Multiplions les deux membres de cette relation par $\underline{\xi}_{i-1}^T$ à gauche

$$\underline{\xi}_{i-1}^T \nabla f_{n+1} = \underline{\xi}_{i-1}^T \nabla f_i + \sum_{r=i}^n s_r \underline{\xi}_{i-1}^T A \underline{\xi}_r = 0 \quad \forall i = 1 \text{ à } n$$

En raison de l'indépendance linéaire des n vecteurs conjugués (Beckmon)

$\nabla f_{n+1} = \underline{0}$, ce qui établit que $\underline{x}_{n+1}$ est le minimum de (1).

Ayant montré que n recherches selon des $\underline{\xi}$ conjugués conduiraient à l'optimum, il nous reste à trouver n directions conjuguées en ignorant la matrice A .

Nous recherchons a priori des directions $\underline{\xi}_i$ qui soient des combinaisons linéaires du gradient ∇f_i et des directions $\underline{\xi}_k$ déjà connues. Ainsi

$$\underline{\xi}_1 = -\nabla f_1$$

$$\underline{\xi}_2 = -\nabla f_2 + \alpha_{21} \underline{\xi}_1$$

$$\underline{\xi}_3 = -\nabla f_3 + \alpha_{31} \underline{\xi}_1 + \alpha_{32} \underline{\xi}_2$$

.....

$$\underline{\xi}_i = -\nabla f_i + \sum_{r=1}^{i-1} \alpha_{ir} \underline{\xi}_r$$

.....

$$\underline{\xi}_n = -\nabla f_n + \sum_{r=1}^{n-1} \alpha_{nr} \underline{\xi}_r$$

Une démonstration par récurrence permet d'établir que $\alpha_{ir} = 0 \quad \forall r = 1 \text{ à } i-2$ et

$$\alpha_{i,i-1} = \frac{\nabla f_i^T \nabla f_{i-1}}{\nabla f_{i-1}^T \nabla f_{i-1}}$$

Par exemple calculons α_{21}

$$\underline{\xi}_1^T A \underline{\xi}_2 = \underline{\xi}_1^T A (-\nabla f_2 + \alpha_{21} \underline{\xi}_1) = 0 \Rightarrow \alpha_{21} = \frac{\underline{\xi}_1^T A \nabla f_2}{\underline{\xi}_1^T A \underline{\xi}_1} = \frac{\nabla f_2^T A \underline{\xi}_1}{\underline{\xi}_1^T A \underline{\xi}_1}$$

$$\text{or } \nabla f_2 = \nabla f_1 + s_1 A \underline{\xi}_1 \text{ donc } \alpha_{21} = \frac{\nabla f_2^T (\nabla f_2 - \nabla f_1)}{\underline{\xi}_1^T (\nabla f_2 - \nabla f_1)} = \frac{\nabla f_2^T \nabla f_2}{\nabla f_1^T \nabla f_1} \text{ en utilisant } \underline{\xi}_1^T \nabla f_2 = 0$$

De même, calculons $\alpha_{i,i-1}$

$$\underline{\xi}_i^T A \underline{\xi}_{i-1} = (-\nabla f_i^T + \sum_{r=1}^{i-1} \alpha_{ir} \underline{\xi}_r^T) A \underline{\xi}_{i-1} = -\nabla f_i^T A \underline{\xi}_{i-1} + \alpha_{i,i-1} \underline{\xi}_{i-1}^T A \underline{\xi}_{i-1} = 0$$

$$\alpha_{i,i-1} = \frac{\nabla f_i^T A \underline{\xi}_{i-1}}{\underline{\xi}_{i-1}^T A \underline{\xi}_{i-1}} = \frac{\nabla f_i^T (\nabla f_i - \nabla f_{i-1})}{\underline{\xi}_{i-1}^T (\nabla f_i - \nabla f_{i-1})} = \frac{\nabla f_i^T \nabla f_i - \nabla f_i^T \nabla f_{i-1}}{\nabla f_{i-1}^T \nabla f_{i-1}}$$

$$\text{car } \nabla f_i = \nabla f_{i-1} + s_{i-1} A \underline{\xi}_{i-1} \text{ et } \underline{\xi}_{i-1} = -\nabla f_{i-1} + \gamma \underline{\xi}_{i-2}$$

il reste à montrer que $\nabla f_i^T \nabla f_{i-1} = 0$

or $\underline{x}_i = -\nabla f_i + \alpha \underline{x}_{i-1}$

$\underline{x}_{i-1} = -\nabla f_{i-1} + \beta \underline{x}_{i-2}$ et $\nabla f_i = \nabla f_{i-1} + s_{i-1} A \underline{x}_{i-1}$

donc $\nabla f_i^T (\underline{x}_{i-1} - \beta \underline{x}_{i-2}) = \beta \underline{x}_{i-2}^T \nabla f_i = \beta \underline{x}_{i-2}^T (\nabla f_{i-1} + s_{i-1} A \underline{x}_{i-1}) = 0$

L'algorithme de Fletcher et Reeves se programme selon la procédure condensée suivante :

(i) calcul de ∇f_1 et posons $\underline{x}_1 = -\nabla f_1$

(ii) pour $i = 2, n+1$

(a) poser $\underline{x}_i = \underline{x}_{i-1} + s_{i-1} \underline{x}_1$ avec

(b) s_{i-1} qui minimise $f(\underline{x}_{i-1} + s_{i-1} \underline{x}_1)$

(c) calcul de ∇f_i

(d) poser $\underline{x}_i = -\nabla f_i + \frac{\nabla f_i^T \nabla f_i}{\nabla f_{i-1}^T \nabla f_{i-1}} \underline{x}_{i-1}$

et répéter (a) jusque $i = n+1$

(iii) faire $\underline{x}_1 = \underline{x}_{n+1}$ au sens Fortran et repartir.

Chapitre III -

BIBLIOGRAPHIE



- [1] Michel BOUDART
Kinetics of Chemical Processes
Prentice Hall - 1968 -
- [2] RUTHERFORD ARIS
The optimal design of chemical reactors
- [3] J.L. COOPER and EVERETT PITCHER
Rate Analysis - a general technique
Chem. Tech. August 1971 - pp. 484 - 486
- [4] IAN D. GAY
Numerical quadrature methods in analysis of Reaction - Kinetics Experiments
The journal of Physical Chemistry - Vol. 75 N° 10 - 1971 - pp. 1610 - 1614
- [5] M. KUBN and L. ZIKMUND
A contribution to the Kinetic solution of more complex reactions schemes
Collection Czechoslov. Chem. Commun. Vol. 34(1969) pp. 1254-1260
- [6] J.P. MALENGE , M. de SANTIAGO
Amélioration des techniques de régression non linéaires
Nice le 26 mai 1970
- [7] J. VIGNES
Etude et mise en oeuvre d'algorithmes de recherche d'un extremum d'une fonction de plusieurs variables
Thèse de Doctorat ès-Sciences - février 1969 - Paris
- [8] J. RICHalet - A. RAULT - R. POULIQUEN
Identification des processus par la méthode du modèle - Gordon Breach - 1971
- [9] CHIEH CHU
A generalized stochastic model for systems of first order reactions probability generatinf function approach
Chemical Engineering Sciences 1971 - Vol. 26 pp. 1651 - 1658
- [10] COMITI
Diplôme d'Etudes Approfondies - ENSM 1973
- [11] WEI and PRATER
The structure and analysis of complex reaction systems
Advance in catalysis - Vol. 13 - 1962
- [12] Bernard MENTZEN
Chimie et Industrie Génie Chimique Vol. 102 - N° 1 - juillet 1969 - pp. 37-53
Utilisation des calculateurs électroniques à des problèmes de cinétique fondamentale et appliquée
- [13] JAMES CADZOW , Henrich MARTENS
Discrete time and computer control systems
- [14] H. MINEUR
Techniques de calcul numérique
Dunod
- [15] BOUDAREL , DELMAS, GUICHET
Commande optimale des processus
T. I pp. 66 - 68

Chapitre III - suite bibliographie -

- [16] AK. MANDAL, M TECH
Numerical computation method for the evaluation of transition matrix
Proc. I E E - Vol. 116 - N° 4 - avril 1969
- [17] C. LAURGEAU
Etude des réactions d'isomérisations des xylènes
Annales ENSM 1968 - 1er semestre
- [18] A. TRIKI - C. LAURGEAU
Identification et contrôle isotherme en ligne d'un réacteur tubulaire par calculateur analogique
Annales ENSM 1972 - 1er semestre
- [19] ROGIER
Diplôme d'Etudes Approfondies 1973 - Laboratoire d'Automatique
- [20] C. LAURGEAU
Thèse de 3ème cycle
Etude d'un réacteur chimique pilote d'isomérisation des xylènes - 1969
- [21] ROBERT H. ALLEN and LARRY D. YATS
Kinetics of three compounds equilibrium
The isomerisation of xylene
Journal of american Chemical Society 81, 5289 (1959)
- [22] Patrick NERISSON
Etude chimico-physique des réactions du type Friedel-Crafts catalysées par l'iode
Thèse de 3ème cycle - U E R de Chimie de Nantes - 1972
- [23] GORDON S.G. BEVERIDGE and Robert S. SCHETCHER
Optimization : theory and practice
Mc Graw Hill Series in Chemical Engineering
- [24] WILDE - BEIGHTLER
Foundations of Optimization
Prentice Hall Inc. 1967
- [25] H.H. ROSENBROCK
An automatic method for finding the greatest or least value of a function
Computer J. 3 (1960) 175
- [26] R. FLETCHER and C.M. REEVES
Function Minimization by conjugate gradients
Computer J. 7 (1964), 149
- [27] HERVE CAMBE - MICHEL LE BOT
Identification de processus par recherche de paramètres sur calculateur hybride
Conferences on Hybrid Computation - AICA - IFIP - Munich 1970
- [28] U.I. TIMOCHENKO
Méthodes d'obtention des modèles cinétiques des réactions catalytiques
Colloque franco-soviétique - Nancy - mai 1973 -

Chapitre IV

TRAITEMENT PAR PROGRAMMATION NON LINEAIRE
DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES DES SYSTEMES CHIMIQUES COMPLEXES.
APPLICATION AUX REACTIONS D'ISOMERISATION DES XYLENES

★
★ ★

Le calcul de la composition en régime d'équilibre thermodynamique d'un système chimique sous température et pression constantes n'a pu être résolu sous sa forme générale avant 1958 en raison de la complexité des calculs. Les seuls cas simples des systèmes binaires, ternaires ou quaternaires pouvaient être résolus par la méthode classique de Guldberg et Waadge. Ce sont les applications militaires et spatiales qui ont contribué au développement des méthodes de traitement. Ainsi, dès 1943, le « Hermann Goering Air Force Research Institute » publiait une note sur la composition des gaz de combustion des carburants de V_2 . Depuis, la recherche spatiale américaine s'est emparée de ce problème et deux des nombreuses méthodes, les plus évoluées, portent le nom de méthode NASA et de méthode RAND. Un inventaire des nombreuses méthodes de traitement et une bibliographie complète sont rassemblés dans l'ouvrage de Van Zeggeren et Storey publié en 1970 : « The computation of Chemical Equilibria » [1].

Nous nous sommes efforcés de dégager un formalisme nouveau qui permet de généraliser un certain nombre de concepts tout en permettant de retrouver de manière simple les résultats classiques. Ce développement nous conduit à classer les diverses approches du problème en deux grandes familles :

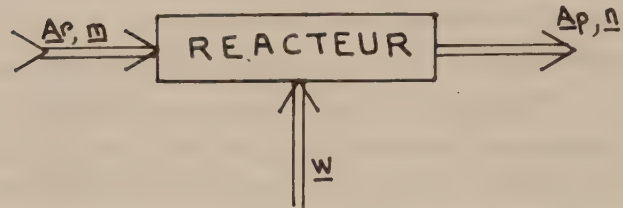
- méthodes de traitement d'un système algébrique non linéaire,
- problème le plus général de programmation non linéaire.

Nous avons traité de manière complète l'équilibre quaternaire d'isomérisation des xylènes y compris la détermination du modèle stoechiométrique et comparé les résultats du calcul aux résultats expérimentaux obtenus sur l'unité pilote du laboratoire. Une deuxième application concernant un système avec 17 espèces chimiques est traitée par minimisation de la fonction enthalpie libre. L'intérêt et les limites de la méthode sont analysés. Enfin, nous présentons les méthodes d'approximation des chaleurs molaires qui sont indispensables à l'utilisation de l'algorithme précédemment utilisé.

IV.1 - LES REGIMES D'EQUILIBRE DES SYSTEMES CHIMIQUES -

IV.1.1 - Position du problème -

Nous représentons un réacteur chimique par le schéma block suivant :



Nous définissons :

$\underline{A}_r^T \triangleq [A_1, A_2, \dots, A_m]$ le vecteur des m espèces chimiques dans la charge entrante

$\underline{A}_p^T \triangleq [A_{m+1}, A_{m+2}, \dots, A_{m+s}]$ le vecteur des s espèces chimiques dans le produit

$\underline{A}^T \triangleq [\underline{A}_r^T, \underline{A}_p^T] = [A_1, A_2, \dots, A_i, \dots, A_n]$ le vecteur des n espèces chimiques du système avec $n = m + s$

$\underline{B}^T \triangleq [B_1, B_2, \dots, B_k, \dots, B_p]$ le vecteur des p espèces atomiques du système

$$\alpha \triangleq \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1j} & \dots & \alpha_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{i1} & \alpha_{i2} & \dots & \alpha_{ij} & \dots & \alpha_{in} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{r1} & \alpha_{r2} & \dots & \alpha_{rj} & \dots & \alpha_{rn} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{la matrice } (r \times n) \text{ des coefficients stoechio-} \\ \text{métriques des } r \text{ réactions chimiques} \end{array}$$

$$\beta \triangleq \begin{pmatrix} \beta_{11} & \dots & \beta_{1k} & \dots & \beta_{1p} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \beta_{i1} & \dots & \beta_{ik} & \dots & \beta_{ip} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \beta_{n1} & \dots & \beta_{nk} & \dots & \beta_{np} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{la matrice } (n \times p) \text{ de définition des } n \text{ for-} \\ \text{mules des espèces chimiques du système} \end{array}$$

$$\gamma \triangleq \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \dots & \gamma_{ik} & \dots & \gamma_{ip} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \gamma_{j1} & \dots & \gamma_{jk} & \dots & \gamma_{jp} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \gamma_{m1} & \dots & \gamma_{mk} & \dots & \gamma_{mp} \end{pmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{la matrice } (m \times p) \text{ de définition des } m \text{ for-} \\ \text{mules chimiques des espèces initiales} \\ \text{notons que } \gamma \text{ est une sous-matrice de } \beta \text{ for-} \\ \text{mée des } m \text{ premières lignes de } \beta \end{array}$$

$\underline{w}^T \triangleq [T, P]$ le vecteur de commande (température - pression)

Les compositions atomiques des n espèces réactantes et des n espèces chimiques du système sont décrites par

$$\underline{A}_r = \gamma \underline{B} \quad \text{et} \quad \underline{A} = \beta \underline{B}$$

Le modèle stoechiométrique sera représenté par



Si de plus nous associons au bilan massique exprimé dans le modèle stoechiométrique, le bilan enthalpique, nous obtenons :

$$\alpha \underline{A} - \Delta \underline{H} = \underline{0}$$

avec $\Delta \underline{H}^T = [\Delta H_1, \Delta H_2, \dots, \Delta H_r]$ vecteur des r enthalpies de réaction.

$\Delta \underline{H}$ peut encore s'exprimer par rapport aux n espèces chimiques, par

$$\Delta \underline{H} = \alpha \underline{h}$$

où $\underline{h}^T = [h_1, h_2, \dots, h_i, \dots, h_n]$ est le vecteur des enthalpies molaires partielles.

Définissons encore

$\underline{m}^T = [m_1, m_2, \dots, m_i, \dots, m_m]$ vecteur du nombre d'espèces chimiques réactantes dans la charge

$\underline{n}^T(t) = [n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_n]$ vecteur du nombre d'espèces chimiques à l'instant t du système en évolution

Si $\xi_i(\underline{w}, t)$ représente l'extension de la réaction i au temps t , l'évolution dynamique de l'espèce chimique k est représentée par :

$$n_k = n_{k0} + \sum_{i=1}^r \alpha_{ik} \xi_i(\underline{w}, t)$$

Soit pour le système chimique entier

$$\underline{n} = \underline{n}_0 + \alpha^T \cdot \underline{\xi}$$

$\underline{\xi}(\underline{w}, t)$ est le vecteur $r \times 1$ des extensions chimiques et $\underline{n}_0$ la condition initiale sur $\underline{n}$, soit :

$$\underline{n}_0^T = [\underline{m}^T, \underset{\leftarrow (n-m) \text{ fois}}{0, \dots, 0, \dots, 0}]$$

Lorsque le temps t croît indéfiniment

$$\underline{n}(t) = \underline{n}_0 + \alpha^T \underline{\xi}(\underline{w}, \infty) \rightarrow \underline{n}^*$$

$\underline{n}^*$ représente le vecteur régime permanent du système chimique. Compte tenu de la relation $\underline{n} = V \underline{x}$ où V est le volume occupé par le système, $\underline{n}^*$ apparaît comme la solution permanente du système différentiel étudié au chapitre III, soit

$$\underline{\dot{x}} = \underline{f}(\underline{x}, \underline{u})$$

Dans les cas simples, $\underline{n}^*$ pourra être obtenu par simulation du modèle différentiel [12]. Toutefois, le plus souvent, la démarche inverse se produit à savoir, $\underline{n}^*$ est utilisé comme information complémentaire pour identifier $\underline{u}$. L'étude qui va suivre présente une approche toute différente du problème et a pour objectif la détermination de $\underline{n}^*$ par voie thermodynamique.

IV.12 - Quelques résultats de thermodynamique chimique -

Nous allons montrer sur des exemples simples comment les notations matricielles que nous proposons et qui permettent de manipuler des systèmes chimiques complexes conduisent aux relations classiques de la thermodynamique chimique :

reprenons le système chimique :

$$\alpha \underline{A} - \underline{\Delta H} = \underline{0}$$

La réaction de formation de l'espèce chimique A_i s'écrit :

$$-\vec{\beta}_i \underline{B} + A_i - \Delta H_{f,i} = 0$$

$\vec{\beta}_i$ représente le i ème vecteur ligne de β

Soit pour les n espèces chimiques

$$-\beta \underline{B} + \underline{A} - \underline{\Delta H}_f = \underline{0}$$

où $\underline{\Delta H}_f^T = [\Delta H_{f_1}, \Delta H_{f_2}, \dots, \Delta H_{f_i}, \dots, \Delta H_{f_n}]$ vecteur des enthalpies de formation des n espèces chimiques

Si nous multiplions la relation matricielle précédente par α à gauche :

$$-\alpha \beta \underline{B} + \alpha \underline{A} - \alpha \underline{\Delta H}_f = \underline{0}$$

Or $\alpha \beta = 0$, ce que traduisent les $(r \times p)$ bilans d'atomes du modèle stoechiométrique.

Par suite

$$\alpha \underline{A} - \alpha \underline{\Delta H}_f = \underline{0}$$

En comparant avec la première relation écrite, il vient :

$$\underline{\Delta H} = \alpha \underline{\Delta H}_f$$

Si nous explicitons par exemple la i ème ligne de cette égalité matricielle, nous retrouvons les résultats connus

$$\Delta H_i = \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \Delta H_{f_j}$$

Nous allons maintenant établir la relation classique de Gibbs Duhem avec notre formalisme. A l'instant t , le système chimique est représenté par

$$\underline{n}^T = [n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_n]$$

$$\text{Posons } \bar{n} = \sum_{i=1}^n n_i$$

La pression partielle de l'espèce i dans le système est

$$P_i = \frac{n_i}{n} P$$

La fonction enthalpie libre $G(\underline{n}, \underline{w})$ est fonction des facteurs chimiques extensifs ($\underline{n}$) et des facteurs physiques intensifs ($\underline{w}$). La différentielle totale de G s'écrit

$$dG = \underline{G}_n^T d\underline{n} + \underline{G}_w^T d\underline{w}$$

où $\underline{G}_n^T = \left[\frac{\partial G}{\partial n_1}, \dots, \frac{\partial G}{\partial n_n} \right]$ représente le gradient de G au point $\underline{n}$.

Si la transformation est isobare et isotherme, $d\underline{w} = \underline{0}$ et par suite

$$dG = \underline{G}_n^T d\underline{n} = \underline{\mu}^T d\underline{n}$$

en posant par définition $\underline{\mu} = \underline{G}_n$ le vecteur ($n \times 1$) des potentiels chimiques.

Par ailleurs, G est une fonction homogène et de degré 1 par rapport à $\underline{n}$ à laquelle nous pouvons appliquer la formule d'Euler

$$G = \underline{G}_n^T \cdot \underline{n} = \underline{\mu}^T \underline{n} = \underline{n}^T \underline{\mu}$$

Si nous différencions cette expression

$$dG = \underline{\mu}^T d\underline{n} + \underline{n}^T d\underline{\mu}$$

ce qui démontre la relation de Gibbs-Duhem

$$\underline{n}^T d\underline{\mu} = 0$$

plus connue sous la forme classique $\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0$

Le même raisonnement peut s'appliquer à la fonction H

$$dH = \underline{H}_n^T d\underline{n} + \underline{H}_w^T d\underline{w} = \underline{h}^T d\underline{n} \text{ si } d\underline{w} = \underline{0}$$

$\underline{h}$ est le vecteur des enthalpies molaires partielles.

$$H = \underline{H}_n^T \underline{n} = \underline{h}^T \underline{n}$$

$$dH = \underline{h}^T d\underline{n} + \underline{n}^T d\underline{h}$$

d'où

$$\underline{n}^T d\underline{h} = 0$$

IV.13 - Influence du vecteur de commande sur les fonctions thermodynamiques du système -

Ce point particulier est important pour deux raisons : il permet d'obtenir le vecteur des potentiels chimiques sous une forme utilisable lors du développement numérique ultérieur et permet de comprendre la signification du terme vecteur de commande pour l'optimisation des processus travaillant dans les conditions d'équilibre.

Soit le système chimique

$$\alpha \underline{A} - \underline{\Delta H} = 0$$

nous avons déjà établi la relation

$$\underline{\Delta H} = \alpha \underline{h}$$

et nous nous proposons d'étudier la matrice des dérivées partielles $\underline{\Delta H}_{\underline{w}}$

$$\underline{\Delta H}_{\underline{w}} = \alpha \underline{h}_{\underline{w}}$$

$$(\underline{h}_{\underline{w}})_{(n \times 2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial h_1}{\partial T} & \frac{\partial h_1}{\partial P} \\ \dots & \dots \\ \frac{\partial h_n}{\partial T} & \frac{\partial h_n}{\partial P} \end{vmatrix}$$

Etudions la ième ligne

$$h_{i \underline{w}} = \left[\frac{\partial h_i}{\partial T}, \frac{\partial h_i}{\partial P} \right] = \left[C_{p_i}, V_i + T \left(\frac{\partial S_i}{\partial P} \right)_T \right]$$

en effet

$$\frac{\partial h_i}{\partial P} = V_i + T \left(\frac{\partial S_i}{\partial P} \right) = V_i - T \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right) = V_i (1 - \lambda_i)$$

$$\text{avec } \lambda_i = \frac{T}{V_i} \left(\frac{\partial V_i}{\partial T} \right) = \frac{\partial \text{Log } V_i}{\partial \text{Log } T}$$

λ_i est le coefficient d'expansion thermique de l'espèce i, c'est un nombre sans dimension.

Pour une molécule de gaz i, nous avons $P V_i = Z_i R T$ où Z_i est le facteur de compressibilité de l'espèce chimique i

$$\lambda_i = 1 + \frac{\partial \text{Log } Z_i}{\partial \text{Log } T}$$

$$h_{i \underline{w}} = \left[C_{p_i}, -V_i \left(\frac{\partial \text{Log } Z_i}{\partial \text{Log } T} \right) \right]$$

$$\underline{h}_{\underline{w}} = \begin{vmatrix} C_{p_1}, -V_1 \left(\frac{\partial \text{Log } Z_1}{\partial \text{Log } T} \right) \\ \dots \\ C_{p_i}, -V_i \left(\frac{\partial \text{Log } Z_i}{\partial \text{Log } T} \right) \\ \dots \\ C_{p_n}, -V_n \left(\frac{\partial \text{Log } Z_n}{\partial \text{Log } T} \right) \end{vmatrix}$$

Or $\underline{h}_{\underline{w}}$ est une différentielle vectorielle totale exacte (1er principe de la thermodynamique) d'où

$$\underline{h} = \underline{h}^0 + \begin{vmatrix} \int_{298}^T C_{p1} dT - \int_1^P V_1 \left(\frac{\partial \text{Log } Z_1}{\partial \text{Log } T} \right) dP \\ \dots \dots \dots \\ \int_{298}^T C_{pi} dT - \int_1^P V_i \left(\frac{\partial \text{Log } Z_i}{\partial \text{Log } T} \right) dP \\ \dots \dots \dots \\ \int_{298}^T C_{pn} dT - \int_1^P V_n \left(\frac{\partial \text{Log } Z_n}{\partial \text{Log } T} \right) dP \end{vmatrix}$$

La constante d'intégration $\underline{h}^0$ représente le vecteur des enthalpies molaires partielles standard. L'état standard étant le vecteur $\underline{w}_s^T = [298, 1]$. Le vecteur $\underline{h} = \underline{0}$ est pris au zéro absolu sous la pression de 1 atmosphère, la matière étant sous forme atomique, dès lors

$$\underline{h}^0 = \Delta \underline{H} f_{i,0} + \underline{h}_{298} - \underline{h}_0 \text{ et}$$

$$\Delta \underline{H} = \alpha \underline{h} = \alpha \underline{h}^0 + \alpha \begin{vmatrix} \int_{298}^T C_{p1} dT - \int_1^P V_1 \left(\frac{\partial \text{Log } Z_1}{\partial \text{Log } T} \right) dP \\ \dots \dots \dots \\ \int_{298}^T C_{pn} dT - \int_1^P V_n \left(\frac{\partial \text{Log } Z_n}{\partial \text{Log } T} \right) dP \end{vmatrix}$$

Précisons que les constantes thermodynamiques dans la littérature se présentent sous la forme $\Delta H f_{i,0}$; $(h_i, 298 - h_{i,0})$; $S_{i, 298}$; $[C_{pi}(T_k), k = 1, \ell]$.

Les tables sont souvent incomplètes ou imprécises et ne contiennent généralement pas les Z_i , ce qui rend le calcul rigoureux impossible. De plus, pour pouvoir calculer les termes du type $\int_{298}^T C_{pi} dT$, il faut connaître $C_{pi}(T)$. Les données de la littérature $C_{pi}(T_k)$, $k = 1, \ell$ sont obtenues par voies calorimétrique ou spectroscopique, et doivent donc être approximées sous forme polynomiale afin d'intégrer

$$\int_{298}^T \left(\sum_{k=1}^3 a_{ki} T^k \right) dT$$

Nous reviendrons sur ce problème que nous avons eu à résoudre pour les 17 espèces chimiques de notre système. Pour les calculs numériques, nous avons utilisé les tables de Rossini [7].

IV.14 - Les systèmes gazeux idéaux - Le vecteur des potentiels chimiques -

La relation $G = \underline{n}^T \underline{\mu}$ montre que $\underline{\mu}$ va jouer un rôle important lors de la minimisation de la fonction enthalpie libre.

$\underline{\mu}$ représente par définition le vecteur des enthalpies libres molaires partielles du système de n espèces chimiques, donc

$$\underline{\mu} = \underline{h} - T \underline{s}$$

Nous venons d'expliciter $\underline{h}$ dans le paragraphe 13, nous allons exprimer $\underline{s}$ par la même méthode puisque s est une fonction d'état.

$$\underline{s}^T = [s_1, s_2, \dots, s_n] \text{ vecteur des entropies molaires}$$

$$\underline{s}_w = \begin{vmatrix} \frac{\partial s_1}{\partial T} & \frac{\partial s_1}{\partial P} \\ \dots & \dots \\ \frac{\partial s_i}{\partial T} & \frac{\partial s_i}{\partial P} \\ \dots & \dots \\ \frac{\partial s_n}{\partial T} & \frac{\partial s_n}{\partial P} \end{vmatrix}$$

$$ds_i = \underline{s}_i^T \underline{dw} = \frac{C_{pi}}{T} dT + \left(-\frac{\partial V_i}{\partial T} \right) dP$$

$$ds_i = \left(\frac{C_{pi}}{T} \right) dT - \left(\frac{Z_i R}{P} \right) dP - \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T} \right) dP$$

$$s_i = s_{i,298}^o + \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT - \int_1^P \frac{RZ_i}{P} dP - \int_1^P \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T} \right) dP$$

Par suite

$$\begin{aligned} \mu_i = h_i - Ts_i &= \Delta H_{f,i,o} + h_{298,i}^o - h_{o,i}^o + \int_{298}^T C_{pi} dT - \int_1^P V_i \left(\frac{\partial \text{Log } Z_i}{\partial \text{Log } T} \right) dP - T s_{i,298}^o \\ &\quad - T \int_{298}^T \frac{C_{p,i}}{T} dT + \int_1^P \frac{Z_i RT}{P} dP + \int_1^P \frac{RT^2}{P} \left(\frac{\partial Z_i}{\partial T} \right) dP \end{aligned}$$

En absence d'informations sur Z_i , nous adopterons l'hypothèse des gaz parfaits

$$Z_i = 1 \quad \forall i \text{ dès lors}$$

$$\mu_i = \Delta H_{f,o,i} + (h_{298,i}^o - h_{o,i}^o) + \int_{298}^T C_{pi} dT - T s_{298,i}^o - T \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT + RT \text{Log } n_i + RT \text{Log } P - RT \text{Log } n$$

Lors de la minimisation de G , T intervient dans six des neuf termes de μ alors que P n'intervient que dans $RT \log P$. Le fait d'ignorer les Z_i introduit donc une erreur croissante avec P . C'est donc l'action sur le couple (T, P) qui permet de faire évoluer le système chimique à l'équilibre dans l'espace des concentrations. Ceci justifie l'appellation de vecteur de commande que nous avons donnée à $\underline{w}$. Si $d\underline{w} = \underline{0}$, nous pouvons regrouper les termes et écrire :

$$\mu_i = \mu_{i,o} + RT \text{Log } P_i$$

IV.2 - METHODES DE TRAITEMENT SE RAMENANT A LA RESOLUTION D'UN SYSTEME ALGEBRIQUE NON LINEAIRE -

Nous allons présenter le principe commun à toutes ces méthodes et donner un exemple simple concernant les réactions d'isomérisation des xylènes en phase gazeuse. Nous traiterons de manière complète cet exemple, y compris la détermination du modèle stoechiométrique, par une méthode que nous avons mise au point pour ces réactions et qui s'apparente à la famille des méthodes utilisant les relations d'action de masse et les bilans matière.

IV.2.1 - Les relations à l'équilibre thermodynamique -

Reprenons le système chimique

$$\alpha \underline{A} - \alpha \underline{h} = \underline{0}$$

L'enthalpie libre de tout le système chimique est $G(\underline{n}, \underline{w})$. Sa différentielle totale est

$$dG = \underline{G}_n^T d\underline{n} + \underline{G}_w^T d\underline{w} = \underline{\mu}^T d\underline{n} \text{ si } d\underline{w} = 0$$

Le second principe de la thermodynamique établit que $dG \leq 0$, l'annulation caractérisant le régime permanent. Dès lors

$$\underline{\mu}^T d\underline{n} = 0$$

or

$$\underline{n} = \underline{n}_0 + \alpha^T \underline{\xi}$$

$$d\underline{n} = \alpha^T d\underline{\xi}$$

et

$$\underline{\mu}^T \alpha^T d\underline{\xi} = 0$$

Les vecteurs $\underline{\mu}$ et $d\underline{\xi}$ sont donc pseudo conjugués par rapport à la matrice α^T

$d\underline{\xi}$ étant un vecteur non nul, il s'ensuit que

$$\underline{\mu}^T \alpha^T = \underline{0}^T$$

$$[\mu_1 \quad \mu_2 \quad \mu_n] \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{21} \dots & \alpha_{r1} \\ \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{1i} & \alpha_{2i} \dots & \alpha_{ri} \\ \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{1n} & \alpha_{2n} \dots & \alpha_{rn} \end{vmatrix}$$

ce qui se traduit par r relations

$$\underline{\mu}^T \underline{\alpha}_i = 0 \quad \forall i = 1, \dots, r$$

$\alpha_i^T = [\alpha_{i1}, \alpha_{i2}, \dots, \alpha_{in}]$ est la i ème ligne de la matrice α .

Nous pouvons transposer la relation

$$\underline{\mu}^T \alpha^T = \underline{0}^T$$

et compte tenu de $\underline{\mu} = \underline{\mu}^0 + RT \underline{\text{Log}} P$

$$\alpha \underline{\mu}^0 + \alpha RT \underline{\text{Log}} P = 0$$

$$\alpha \underline{\text{Log}} P = -\frac{1}{RT} \alpha \underline{\mu}^0$$

De la même façon que nous avons posé $\underline{\Delta H} = \alpha \underline{h}$, nous posons $\underline{\Delta G} = \alpha \underline{\mu}^0$ le vecteur des potentiels standards des r réactions chimiques

$$\alpha \underline{\text{Log}} P = -\frac{1}{RT} \underline{\Delta G}$$

Cette relation matricielle n'est autre que l'ensemble des r lois de Guldberg et Waadge, appliquées aux réactions chimiques indépendantes.

Dans cette expression

$\underline{P}^T = [P_1, P_2, \dots, P_i, \dots, P_n]$ est le vecteur des pressions partielles

$$P_i = n_i \left(\frac{P}{\bar{n}} \right)$$

et

$$\underline{P} = \left(\frac{P}{\bar{n}} \right) \underline{n}$$

A ces r relations, il convient d'ajouter $(p+1)$ relations de conservation des atomes

$$\gamma^T \underline{m} = \beta^T \underline{n}$$

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^n n_i$$

L'utilisation des $(r+p+1)$ relations permet, en utilisant diverses méthodes numériques de résolution des systèmes algébriques non linéaires, de déterminer $\underline{n}$ et $\bar{n}$. Toutes ces méthodes possèdent en commun le grave inconvénient de nécessiter la connaissance préalable de la matrice α , laquelle n'est connue que dans des cas simples.

Moyennant quelques modifications, les $(r+p+1)$ relations peuvent se ramener au système non linéaire :

$$\underline{x} = A \underline{y} + \underline{u}$$

$$\underline{\text{Log}} y = B \underline{\text{Log}} x + \underline{v}$$

Bonnier et Valignat [11] ont décrit une méthode mathématique originale de résolution de ce système algébrique consistant à lui substituer un système différentiel dont l'intégration sur $[0,1]$ redonne la solution $\underline{x}$ et $\underline{y}$ cherchée. Nous traitons maintenant un exemple simple qui rentre dans cette classe de méthodes.

IV.22 - L'équilibre quaternaire d'isomérisation des xylènes -

Dans un réacteur industriel d'isomérisation des xylènes, la charge entrante contient quatre espèces chimiques moléculaires, qui sont les isomères C_8H_{10} : orthoxylène OX - métaxylène MX - paraxylène PX - éthylbenzène EB .

Il faut y ajouter l'hydrogène qui est perpétuellement recyclé dans le réacteur, mais qui peut participer aux réactions sous certaines conditions.

L'identification par chromatographie en phase gazeuse de l'isomérat montre l'existence de 17 espèces chimiques moléculaires, donc, en plus des quatre produits principaux, 13 espèces chimiques parasites. Dans une première approche, nous nous proposons d'ignorer ces 13 espèces parasites et de formuler le seul problème de l'isomérisation des xylènes.

IV.221 - Détermination du modèle stoechiométrique -

Nous avons déjà souligné que le principal inconvénient des méthodes utilisant la loi de Guldberg et Waadge, est d'exiger la connaissance a priori du modèle stoechiométrique, autrement dit de la matrice α . Cette recherche est souvent faite de manière empirique. Nous présentons ici une nouvelle méthode pour résoudre ce problème.

Nous allons définir une structure d'espace vectoriel E sur l'ensemble des mélanges d'isomères C_8H_{10} .

Appelons $\underline{A}_1, \underline{A}_2, \underline{A}_3, \underline{A}_4$ une molécule des espèces chimiques OX, MX, PX, EB . Le vecteur $\underline{0}$ sera l'absence de matière. Les lois $+$ et $-$ correspondent à l'addition ou à la soustraction de matière. Un vecteur de E s'écrit

$$\underline{M} = \sum_{i=1}^4 \mu_i \underline{A}_i \quad \text{avec } \mu_i > 0$$

L'ensemble E possède une structure de groupe additif abélien $\underline{M}_1, \underline{M}_2, \underline{M}_3 \in E$

$$\underline{M}_1 + \underline{M}_2 \in E$$

$$\underline{M}_1 + \underline{M}_2 = \underline{M}_2 + \underline{M}_1 \text{ l'état final ne dépend pas de l'ordre des opérations de mélange}$$

$$\underline{M}_1 + (\underline{M}_2 + \underline{M}_3) = (\underline{M}_1 + \underline{M}_2) + \underline{M}_3$$

$$\underline{M}_1 + \underline{0} = \underline{M}_1$$

$$\underline{M}_1 + (-\underline{M}_1) = \underline{0} \text{ le fait d'introduire, puis de retirer une molécule, entraîne l'absence de matière.}$$

En raison des propriétés extensives des mélanges, la loi de composition externe est aisément démontrée et $\forall \underline{M}_1, \underline{M}_2 \in E \text{ et } \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$

$$\lambda_1 \underline{M}_1 \in E$$

$$(\lambda_1 + \lambda_2) \underline{M}_1 = \lambda_1 \underline{M}_1 + \lambda_2 \underline{M}_1$$

$$\lambda_1 (\underline{M}_1 + \underline{M}_2) = \lambda_1 \underline{M}_1 + \lambda_1 \underline{M}_2$$

$$\lambda_1 (\lambda_2 \underline{M}_1) = (\lambda_1 \lambda_2) \underline{M}_1$$

$$1. \underline{M}_1 = \underline{M}_1$$

Les vecteurs $\underline{A}_1, \underline{A}_2, \underline{A}_3, \underline{A}_4$ constituent un système de générateurs de E, pour montrer qu'ils forment une base il suffit de montrer qu'ils sont linéairement indépendants:

$$\sum_{i=1}^4 \mu_i \underline{A}_i = \underline{0}$$

Il est évident que pour avoir l'absence de matière, il faut que $\mu_i = 0 \quad \forall i = 1, 2, 3, 4$ sera donc de dimension 4.

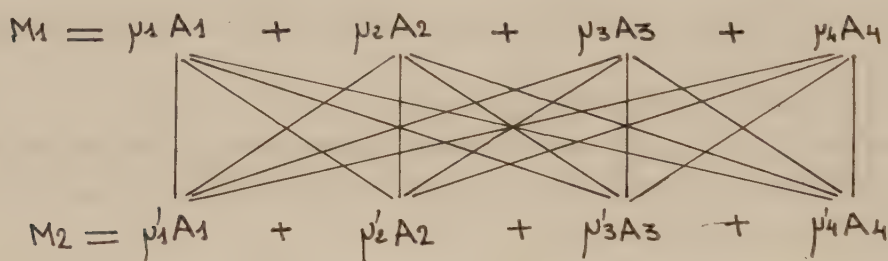
Nous n'avons pas tenu compte jusqu'ici de la possibilité de transformation d'une espèce chimique en une autre lorsque certaines conditions sont réunies. L'expérience montre que

$\forall \underline{M}_1 = \sum_{i=1}^4 \mu_i \underline{A}_i$ avec les μ_i non tous nuls, donc $\underline{M}_1 \neq \underline{0}$ on obtient toujours après réaction un vecteur $\underline{M}_2$

$$\underline{M}_2 = \sum_{i=1}^4 \mu'_i \underline{A}_i \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^4 \mu'_i \neq 0$$

Une réaction d'isomérisation est une réaction intramoléculaire du type $A_i \rightleftharpoons A_j$.

Le problème de la détermination du modèle stoechiométrique consiste donc à trouver le nombre minimum de réactions qui permet de rendre compte de l'observation expérimentale :



Une réaction d'équilibre ($A_i \rightleftharpoons A_j$) est un sous-ensemble non ordonné de deux molécules parmi les quatre. Il y en a donc $C_4^2 = 6$.

Une réaction simple $A_i \rightarrow A_j$ est un arrangement de deux espèces chimiques prises parmi les quatre, il y en a donc $A_4^2 = 12$.

Les coefficients de la matrice α valent (1, 0 ou -1). Par suite, le modèle stoechiométrique s'écrit

$$\sum_{i=1}^4 \alpha_{ij} \underline{A}_i \rightleftharpoons 0 \quad i = 1, 2, 3$$

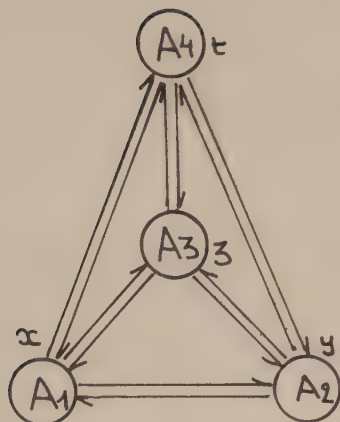
i est limité à 3 car

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^4 \lambda_i \alpha_{ij} = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda_i = 0 \quad \forall i$$

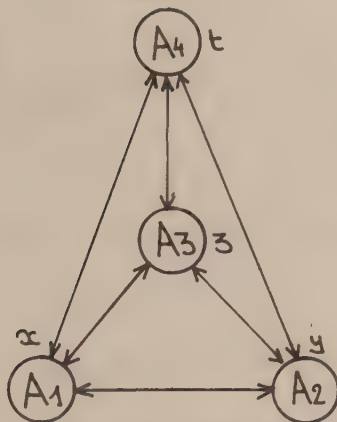
alors que

$$\sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \lambda_i \alpha_{ij} = 0 \quad \text{est possible avec} \quad \sum_{i=1}^4 \lambda_i \neq 0$$

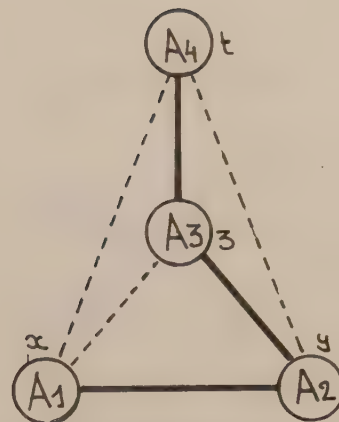
Il existe donc au plus trois réactions indépendantes et nous rassemblons ces diverses conclusions sur le schéma suivant :



(12 réactions simples)



(6 réactions équilibrées)



(3 réactions équilibrées indépendantes)

La matrice α et par suite, le modèle s'écrivent :

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{vmatrix} \rightleftharpoons \underline{0}$$

REMARQUE - Ce modèle ne présume en rien du mécanisme réactionnel. Il rend simplement compte de la possibilité de transformation sans préciser le mécanisme de la transformation réelle. Ce choix n'est toutefois pas totalement arbitraire et une justification expérimentale en est donnée (cf Laugeau, thèse de 3ème cycle pp. 65,66,67) [5] .

En écriture classique, ce modèle s'écrit :



IV.222 - Traitement thermodynamique du modèle -

Notons $\Delta H_{T,ij}^0$ l'enthalpie de la réaction $i \rightarrow j$ à la pression de 1 atmosphère, température de T

$C_{pi}(T)$ chaleur spécifique molaire à pression constante du constituant i

L_i chaleur massique latente de vaporisation du constituant i

$M = 106$ masse molaire des isomères

$\delta_i = 0$ si $T < T_i$ = température d'ébullition de i

$\delta_i = 1$ si $T > T_i$

Nous avons dès lors les trois relations :

$$\Delta H_{Txy}^{\circ} = \Delta H_{T_0xy}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_{p\ xy} dT + M(\delta_y L_y - \delta_x L_x)$$

$$\Delta H_{Tyz}^{\circ} = \Delta H_{T_0yz}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_{p\ yz} dT + M(\delta_z L_z - \delta_y L_y)$$

$$\Delta H_{Tzt}^{\circ} = \Delta H_{T_0zt}^{\circ} + \int_{T_0}^T \Delta C_{p\ zt} dT + M(\delta_t L_t - \delta_z L_z)$$

avec

$$\Delta C_{p\ ij} = C_{pi} - C_{pj} = \sum_K \alpha_K T^K - \sum_L \alpha_L T^L$$

$$\Delta H_{T_0ij}^{\circ} = H_{T_0i}^{\circ} - H_{T_0j}^{\circ}$$

A l'équilibre thermodynamique

$$\Delta G_{T\ ij}^{\circ} = -RT \log K_{p\ ij}(T, 1)$$

$K_{p\ ij}(T, 1)$ est la constante d'équilibre $i \rightleftharpoons j$ à la température T et à la pression de 1 atmosphère.

Par définition des constantes d'équilibre, nous pouvons écrire

$$K_{p\ xy} = \frac{P_y}{P_x} = \frac{\% y}{\% x} = A$$

$$K_{p\ yz} = \frac{P_z}{P_y} = \frac{\% z}{\% y} = B$$

$$K_{p\ zt} = \frac{P_t}{P_z} = \frac{\% t}{\% z} = C$$

Dans ces relations, $\% i$ représente le pourcentage massique ou molaire de i dans le mélange. Ces trois relations ajoutées à l'équation de conservation de la masse, permettent de calculer les quatre $(\% i)$ à condition de connaître les $K_{p\ ij}(T, 1)$. La relation de conservation de la masse s'écrit :

$$(\% x) + (\% y) + (\% z) + (\% t) = 100$$

Les $K_{p\ ij}$ sont obtenus par intégration de l'équation de Gibbs Helmholtz

$$\frac{\partial}{\partial T} [\log K_{p\ ij}(T, 1)] = \frac{\Delta H_{ij}^{\circ}}{RT^2}$$

ce qui permet d'écrire :

$$\log K_{p\ ij}(T, 1) = \log K_{p\ ij}(T_0, 1) + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{ij}^{\circ}(T)}{RT^2} dT$$

$$\log K_{p\ ij}(T, 1) = -\frac{\Delta G_{T_0ij}^{\circ}}{RT_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H_{ij}^{\circ}(T)}{RT^2} dT$$

$\Delta H_{T_0ij}^{\circ}$, $\Delta G_{T_0ij}^{\circ}$, $C_p(T)$ et L sont des données numériques de la littérature et nous obtenons après calcul de A , B , C

$$(\% \ x) = \frac{100}{1+A+AB+ABC}$$

$$(\% \ y) = A (\% \ x) ; (\% \ z) = AB (\% \ x) ; (\% \ t) = ABC (\% \ x)$$

Cette méthode que nous proposons, s'apparente bien à la famille décrite dans le paragraphe IV.21 .

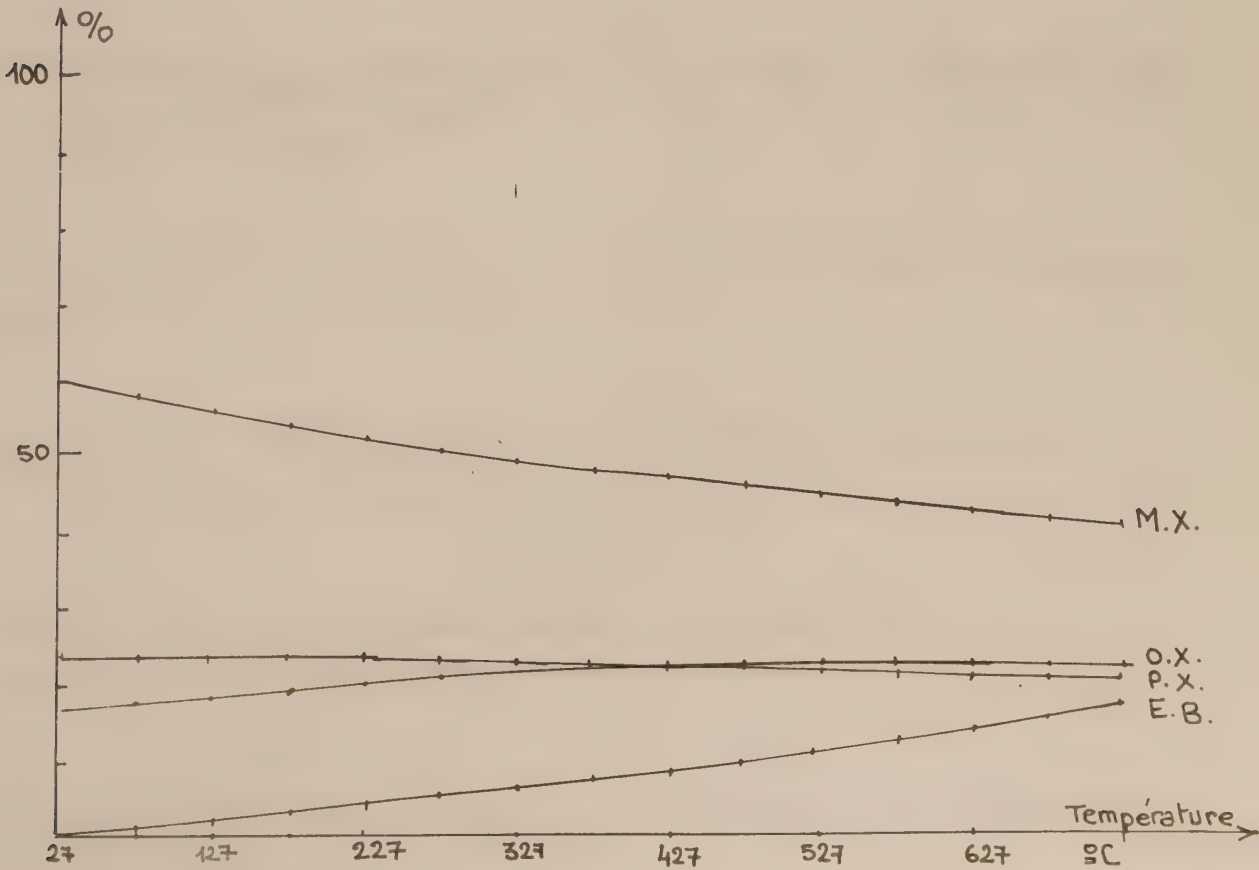
IV.223 - Résultats numériques - comparaison avec l'expérience -

Les résultats sont présentés dans un tableau sous forme de (% i) en fonction de T et d'un graphique qui rassemble les quatre courbes (% i) = f (T) .

Les valeurs expérimentales que nous avons trouvées dans la littérature ainsi que nos expériences personnelles sur l'unité pilote confirment ces résultats du calcul. Nous constatons qu'en phase liquide, c'est-à-dire jusqu'à 130°C, la proportion d'éthylbenzène à l'équilibre est très faible et le système est alors ternaire. Ceci explique notamment que les études cinétiques faites en phase liquide ne mentionnent pas le quatrième isomère : l'éthylbenzène.

° K	300°K	350	400	450	500	530	600	650	700	750	800	850	900°K
OX	16,24	17,50	18,59	19,52	20,29	20,93	21,44	21,85	22,15	22,37	22,51	22,58	22,59
MX	59,53	57,57	55,80	54,18	52,66	51,22	49,86	48,57	47,32	46,12	44,96	43,84	42,74
PX	23,68	23,83	23,77	23,56	23,25	22,89	22,51	22,11	21,71	21,33	20,97	20,64	20,34
EB	0,54	1,08	1,82	2,73	3,78	4,93	6,17	7,47	8,80	10,17	11,55	12,93	14,33

Les courbes montrent nettement dans quelle zone de température il faut se placer pour obtenir un isomère de manière préférentielle.



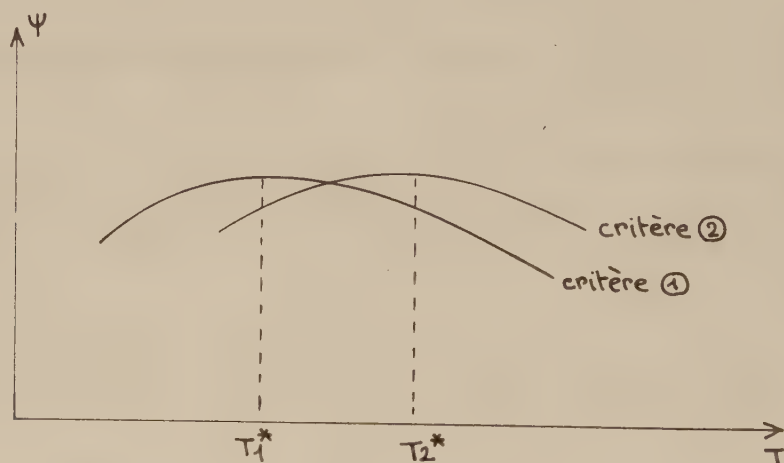
Par exemple, si nous voulons éliminer EB ou maximiser MX, nous travaillerons à basse température. Au contraire, si nous désirons obtenir OX ou PX nous travaillerons à des températures supérieures.

L'intérêt de ces considérations est toutefois limité parce que toute distribution d'équilibre souhaitée n'est pas possible, autrement dit, le système n'est pas complètement commandable au sens de l'automatique. D'autre part, le temps au bout duquel l'équilibre sera obtenu et les composés parasites qui apparaissent, limitent les applications de la méthode.

Les 4 isomères C₈H₁₀ n'ont pas le même intérêt économique. Le PX servira à préparer l'acide théréphtalique, l'OX conduit à l'anhydride phtalique, l'EB au styrène et le MX à l'acide isophtalique. Il est donc économiquement intéressant de pouvoir modifier dans un sens convenable la composition du mélange. Le critère économique est difficile à définir, toutefois, retenons l'idée qualitative de maximiser OX et PX au détriment de EB et de MX. Dès lors, le critère peut se présenter sous la forme

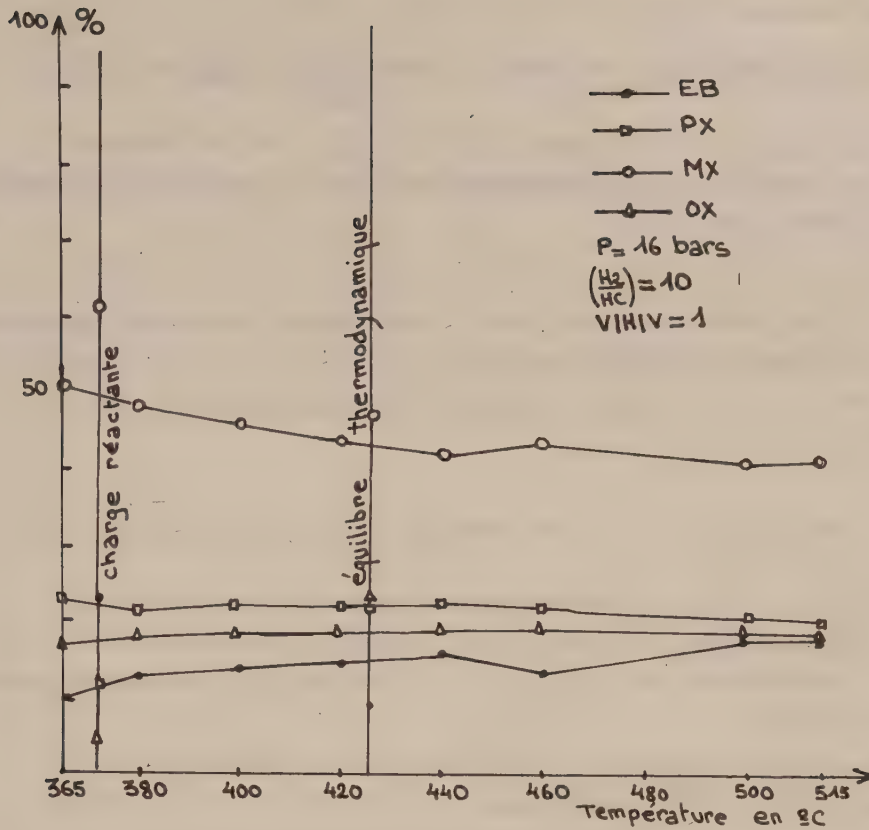
$$\psi(T) = \sum_{i=1}^4 (\% i) \chi_i - \phi(T)$$

χ_i représente le coût du produit i (χ_1 et χ_3 grands - χ_2 et χ_4 petits) et $\phi(T)$ une pénalisation sur le chauffage. Le maximum du critère $\psi(T)$ peut alors être recherché par une méthode numérique directe monovariable. Nous avons appliqué la méthode de la section dorée à ce modèle et montrer le déplacement de l'extréma en fonction des χ_i .



Les expériences faites à 16 bars et en présence d'hydrogène sur l'unité pilote ont montré que le système évolue bien vers la composition prévue par le calcul. Nous représentons sur la figure suivante les (%) relatifs des quatre isomères entre eux lors des expériences réelles faites sur le réacteur pilote avec un catalyseur platine alumine.

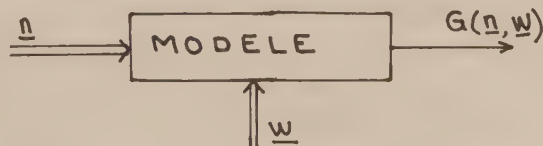
Sur la verticale de gauche, nous avons porté les conditions initiales en $(\% i)^0$ et sur la verticale de droite les $(\% i)^*$ à l'équilibre, à la température de 430°C obtenue par le calcul précédent.



Les courbes $(\% i) = f(T)$ montrent bien que le système évolue des conditions initiales $(\% i)^0$ vers les conditions $(\% i)^*$ et ceci d'autant mieux que T est grand, ce qui est plausible puisque la dynamique est alors plus rapide. Les écarts faibles entre les résultats théoriques et expérimentaux s'expliquent facilement en rappelant la difficulté de l'expérimentation (mélange hydrocarbures hydrogène sous pression et température élevée).

IV.3 - METHODES DE TRAITEMENT SE RAMENANT A UN PROBLEME D'OPTIMISATION STATIQUE D'UNE FONCTIONNELLE NON LINEAIRE EN PRESENCE DE CONTRAINTES EGALITES ET INEGALITES [6] [2] [3].

Le développement qui va suivre a pour principal mérite de ne pas faire appel aux réactions chimiques qui ont lieu dans le système, mais uniquement aux caractéristiques thermodynamiques des espèces moléculaires réagissantes



Si nous introduisons à l'instant t_0 dans le modèle du réacteur, le vecteur $\underline{n}$ et si $d\underline{w} = 0$, le modèle va évoluer dans le sens d'une diminution de la fonction enthalpie libre G du système. A l'instant t , la composition du système est représentée par $\underline{n}$. La fonction enthalpie libre

$$G(\underline{n}, \underline{w}) = \underline{n}^T \underline{\mu}$$

est une fonction multivariable non linéaire des n_i . La non linéarité se trouve dans l'expression du

potentiel chimique :

$$\mu_i = \Delta H_{f,o,i}^{\circ} + h_{298,i}^{\circ} - h_{o,i}^{\circ} - T S_{298,i}^{\circ} + \int_{298}^T (\sum a_{ik} T^k) dT - T \int_{298}^T (\sum a_{ik} T^k) \frac{1}{T^2} dT + RT \log P + RT \log \frac{n_i}{n} = v + RT \log \frac{n_i}{n}$$

Les variables n_i ne sont pas libres mais doivent appartenir au domaine $\mathfrak{D}_2$ de $\mathbb{R}_n$ défini par la relation matricielle

$$\gamma^T \underline{m} = \beta^T \underline{n} = \underline{b}$$

Cette relation matricielle traduit la conservation des espèces atomiques du système. Le vecteur $\underline{b}$ de dimension p a pour composantes b_i , où b_i est le nombre d'atomes de l'espèce atomique B_i présent dans le système chimique. b_i est constant dans la mesure où il ne s'agit pas de réactions nucléaires.

Par ailleurs, les n_i doivent appartenir à $\mathbb{R}_n^+$, ce qui se traduit par n contraintes inégalités

$$n_i \geq 0 \quad \forall i = 1, 2, \dots, n$$

Nous résumons en écrivant que le problème consiste à minimiser par rapport à $\underline{n}$ la fonction $G(\underline{n}, \underline{w})$ où :

$$\underline{n} \in \mathfrak{D}_1 \wedge \mathfrak{D}_2 \wedge \mathfrak{D}_3$$

avec

$$\mathfrak{D}_1 = \mathbb{R}_n$$

$$\mathfrak{D}_2 = \{ \underline{n} \mid \beta^T \underline{n} = \underline{b} \}$$

$$\mathfrak{D}_3 = \mathbb{R}_n^+$$

d'où la formulation globale du modèle mathématique :

$G = \underline{u}^T \underline{n} = \underline{n}^T \underline{u}$ $\underline{u} = \underline{v} + RT \log \frac{n}{n}$	$\dim \underline{u} = \dim \underline{n} = \dim \underline{v} = (n \times 1)$ $\bar{n} = \sum_{i=1}^n n_i$ G fonction à minimiser (1)
$\underline{n}^T d\underline{u} = 0$	relation de Gibbs Duhem
$\gamma^T \underline{m} = \beta^T \underline{n} = \underline{b}$	contraintes égalités $\dim \gamma^T = (p \times m)$; $\dim \beta^T = (p \times n)$ $\dim \underline{m} = (m \times 1)$; $\dim \underline{n} = (n \times 1)$; $\dim \underline{b} = (p \times 1)$ (2)
$n_i \geq 0 \quad \forall i = 1, n$	contraintes inégalités (3)

Ce modèle correspond au problème le plus général de la programmation non linéaire et nous construisons le lagrangien généralisé (cf Annexe IV).

$$\mathcal{L}(\underline{n}, \underline{\pi}, \underline{\delta}) = \underline{n}^T \underline{u} + \underline{\pi}^T (\underline{b} - \beta^T \underline{n}) - \underline{\delta}^T \underline{n}$$

où $\begin{cases} \underline{\pi}^T = [\pi_1, \pi_2; \dots, \pi_p] \text{ est le vecteur transposé des multiplicateurs de Lagrange} \\ \underline{\delta}^T = [\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_n] \text{ est le vecteur transposé des } n \text{ coefficients de Kuhn et Tucker} \end{cases}$

Nous admettons que $\underline{n} \in \mathbb{R}_n^+$, ce qui entraîne $\underline{\delta} = \underline{0}$. Ceci revient à rechercher le minimum de G dans $\mathcal{D}_1 \wedge \mathcal{D}_2$. Les conditions de stationnarité au premier ordre s'écrivent :

$$\begin{cases} \underline{\mathcal{L}}_{\underline{n}} = 0 \\ \underline{\mathcal{L}}_{\underline{\pi}} = 0 \end{cases}$$

Soit en utilisant la relation $\underline{n}^T d\underline{\mu} = 0$

$$\begin{cases} \underline{\mu} - \beta \underline{\pi} = 0 \\ \underline{b} - \beta^T \underline{n} = 0 \end{cases}$$

Ce système de $(n+p)$ équations à $(n+p)$ inconnues qui sont les n_i et les π_p est non linéaire en $\underline{n}$. Les non linéarités proviennent non des contraintes, mais du vecteur des potentiels chimiques, qui contient $RT \log \frac{n_i}{n}$.

Ce système de $(n+p)$ équations non linéaires pourrait être résolu par diverses méthodes numériques, mais nous allons éliminer les non linéarités en substituant à la fonction enthalpie dans le lagrangien, son développement limité au second ordre.

IV.31 - L'approximation quadratique -

Posons

$$E = \frac{G}{RT} = \frac{1}{RT} \underline{\mu}^T \underline{n} = \frac{1}{RT} (\underline{v} + RT \log \frac{\underline{n}}{n})^T \underline{n} = (\underline{C} + \log \frac{\underline{n}}{n})^T \underline{n}$$

avec $\underline{C} = \frac{\underline{v}}{RT}$

Soit $E(\underline{n}^0)$ la valeur de E au point $\underline{n}^0$ de $\mathcal{D}_2$, l'approximation quadratique de E au point $\underline{n}^1 \in$ au voisinage de $\underline{n}^0$ s'écrit :

$$Q(\underline{n}^1) = E(\underline{n}^0) + (\nabla E)^T (\underline{n}^1 - \underline{n}^0) + \frac{1}{2} (\underline{n}^1 - \underline{n}^0)^T E_{\underline{n}\underline{n}} (\underline{n}^1 - \underline{n}^0)$$

où ∇E et $E_{\underline{n}\underline{n}}$ sont respectivement le gradient et la matrice des dérivées secondes de E au point $\underline{n}^0$

Soit encore

$$Q(\underline{n}^1) = E(\underline{n}^0) + \sum_{i=1}^n \frac{\partial E}{\partial n_i} \bigg|_{\underline{n}^0} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_k} \bigg|_{\underline{n}^0} \Delta_i \Delta_k$$

avec $\Delta_i = n_i^1 - n_i^0$

Les relations de contraintes au point $\underline{n}^1$ s'écrivent :

$$\sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} = \sum_{i=1}^n n_i^1 \beta_{i\ell} = b\ell \text{ pour } \ell = 1, \dots, P \quad (4)$$

Nous allons calculer les termes $\frac{\partial E}{\partial n_i}$, $\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_k}$, $\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}$

■ Calcul de $\frac{\partial E}{\partial n_i}$

$$E(\underline{n}) = \sum_{i=1}^n n_i (C_i + \text{Log} \frac{n_i}{n})$$

$$\frac{\partial E}{\partial n_i} = C_i + \text{Log} \frac{n_i}{n} + 1 - \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{n} = C_i + \text{Log} \frac{n_i}{n}$$

■ Calcul de $\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2}$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial n_i^2} = \frac{1}{n_i} - \frac{1}{n}$$

■ Calcul de $\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_k} = -\frac{1}{n}$

Par suite

$$\sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_k} \right) \Delta_i \Delta_k = \sum_{k=1}^n -\frac{1}{n^0} \Delta_i \Delta_k + \frac{1}{n^0} \Delta_i^2 = \frac{\Delta_i^2}{n_i^0} - \frac{\Delta_i^2}{n^0} = -\frac{\Delta_i \bar{\Delta}}{n^0} + \frac{\Delta_i^2}{n_i^0}$$

$n_k = n_k^0$

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial^2 E}{\partial n_i \partial n_k} \right) \Delta_i \Delta_k = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i^2}{n_i^0} - \frac{\Delta_i \bar{\Delta}}{n^0} \right) \right)$$

$n_i = n_i^0$
 $n_k = n_k^0$

d'où

$$Q(\underline{n}^1) = \sum_{i=1}^n n_i^0 (C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{n^0}) + \sum_{i=1}^n (C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{n^0}) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i^2}{n_i^0} - \frac{\Delta_i \bar{\Delta}}{n^0} \right)$$

La fonction de Lagrange modifiée s'écrit alors :

$$\mathcal{L}(\underline{n}, \underline{\lambda}) = \sum_{i=1}^n n_i^0 (C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{n^0}) + \sum_{i=1}^n (C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{n^0}) \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\Delta_i^2}{n_i^0} - \frac{\Delta_i \bar{\Delta}}{n^0} \right) + \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} [b\ell - \sum_{i=1}^n p_{i\ell} n_i^1]$$

Il est clair que la condition de stationnarité du lagrangien va conduire à un système linéaire, en effet

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n_i^1} = C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{\bar{n}^0} + \frac{1}{2} \left(\frac{2 \Delta_i}{n_i^0} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{n}^0} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{n}^0} \right) - \sum_{\ell=1}^P \beta_{i\ell} \pi_{\ell} = C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{\bar{n}^0} + \frac{\Delta_i}{n_i^0} - \frac{\bar{\Delta}}{\bar{n}^0} - \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell}$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial n_i^1} = C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{\bar{n}^0} + \frac{n_i^1}{n_i^0} - \frac{\bar{n}^1}{\bar{n}^0} - \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} \quad \forall i = 1, n \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \pi_{\ell}} = b_{\ell} - \sum_{i=1}^n \beta_{i\ell} n_i^1 \quad (6)$$

Nous avons à ce stade un système de $(n+p)$ équations linéaires à $(n+p)$ inconnues. Dans l'exemple que nous avons traité $n = 17$ et $p = 2$, soit 19 équations. Nous allons considérablement réduire la complexité du problème en utilisant un changement de variable dû à White et que nous avons appelé la « contraction de White ».

IV.32 - La contraction de White [6]

$$\text{Posons } f_i = n_i^0 \left[C_i + \text{Log} \frac{n_i^0}{\bar{n}^0} \right]$$

f_i représente au coefficient $\frac{1}{RT}$ près la contribution à l'enthalpie libre globale du système, de l'espèce moléculaire i .

La relation (5) s'écrit alors :

$$\frac{f_i}{n_i^0} + \frac{n_i^1}{n_i^0} - \frac{\bar{n}^1}{\bar{n}^0} - \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} = 0 \quad \forall i = 1, n$$

Soit

$$n_i^1 = -f_i + \left(\frac{n_i^0}{\bar{n}^0} \right) \bar{n}^1 + n_i^0 \left[\sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} \right] \quad \forall i = 1, n \quad (7)$$

Si nous sommons cette relation sur n

$$\begin{aligned} \bar{n}^1 &= - \sum_{i=1}^n f_i + \bar{n}^1 + \sum_{i=1}^n n_i^0 \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} \\ \sum_{i=1}^n f_i &= \sum_{i=1}^n n_i^0 \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} = \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} = \sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} b_{\ell} \end{aligned} \quad (8)$$

Portons l'expression (7) dans les relations de contrainte (4)

$$- \sum_{i=1}^n f_i \beta_{i\ell} + \frac{\bar{n}^1}{\bar{n}^0} \sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} + \sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} \left[\sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} \right] = b_{\ell} \quad \forall \ell = 1, P$$

$$\left[\frac{\bar{n}^1}{\bar{n}^0} - 1 \right] b_{\ell} + \sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} \left[\sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} \beta_{i\ell} \right] = \sum_{i=1}^n f_i \beta_{i\ell} \quad \forall \ell = 1, P$$

Dans la double somme, le premier indice ℓ de $\beta_{i\ell}$ engendre P équations alors que le ℓ du deuxième $\beta_{i\ell}$ est muet puisqu'il est sommé sur P .

Appelons alors β_{ik} ce second $\beta_{i\ell}$ muet.

$$\left[\frac{\bar{n}^1}{n^0} - 1\right] b\ell + \sum_{i=1}^n n_i^0 \beta_{i\ell} \left[\sum_{k=1}^P \pi_k \beta_{ik}\right] = \sum_{i=1}^n f_i \beta_{i\ell} \quad \forall \ell = 1, P$$

Posons

$$u = -1 + \frac{\bar{n}^1}{n^0} \text{ et } r_{\ell k} = r_{k\ell} = \sum_{i=1}^n \beta_{i\ell} \beta_{ik} n_i^0$$

$$\sum_{k=1}^P \pi_k r_{\ell k} + u b\ell = \sum_{i=1}^n \beta_{i\ell} f_i \quad \forall \ell = 1, P$$

$$\sum_{\ell=1}^P \pi_{\ell} b\ell = \sum_{i=1}^n f_i$$

Nous avons à résoudre un système de $(p+1)$ équations à $(p+1)$ inconnues, soit dans notre exemple $(p+1) = 3$ équations. Ceci montre clairement la puissance de la contraction de White.

Sous forme matricielle, le système à résoudre s'écrit :

$$\begin{array}{c|c|c|c} \begin{array}{ccccccc} r_{11} & r_{12} & r_{13} & \dots & r_{1p} & | & b_1 \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} & \dots & r_{2p} & | & b_2 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & | & \dots \\ r_{p1} & r_{p2} & r_{p3} & \dots & r_{pp} & | & b_p \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & | & \dots \\ b_1 & b_2 & b_3 & \dots & b_p & | & 0 \end{array} & \begin{array}{c} \pi_1 \\ \pi_2 \\ \vdots \\ \pi_p \\ u \end{array} & = & \begin{array}{c} \sum_{i=1}^n \beta_{i1} f_i \\ \sum_i \beta_{i2} f_i \\ \sum_i \beta_{i3} f_i \\ \dots \\ \sum_i \beta_{ip} f_i \\ \sum_i f_i \end{array} \end{array} \quad (9)$$

Le système (9) linéaire en π_1, π_p et u peut être résolu facilement sur ordinateur, par une méthode d'élimination de Gauss ou inversion de matrice. La procédure est dès lors itérative. Partant du point $\underline{n}^0$ de $\mathcal{D}_2$, la résolution de (9) donne $\underline{\pi}$ et u après calcul préalable des $r_{\ell k}$. Nous pouvons alors connaître $\bar{n}^1$ et les n_i^1 améliorés par la relation (7) en utilisant la définition de u . Il suffit dès lors de faire $\underline{n}^0 = \underline{n}^1$ au sens Fortran et la procédure itérative complète est décrite. Les coefficients $b\ell$ sont constants tout le long de l'algorithme. Par contre les $r_{k\ell}$ et les $\sum_{i=1}^n \beta_{ik} f_i$ sont constants au cours d'une itération.

IV.33 - Les contraintes inégalités -

Faire $\underline{\delta} = \underline{0}$ dans le lagrangien équivaut à considérer les contraintes inégalités comme satisfaites. Cependant la résolution de (9) peut conduire $\underline{n}$ dans $\mathbb{R}^-$ ce qui est interdit. Nous empruntons aux méthodes d'optimisation sous contrainte la réduction du pas sur les butées.

Ainsi, au lieu de manipuler 17 coefficients de Kuhn-Tucker, nous avons un seul coefficient variable λ qui, de plus, fournit un test d'arrêt. Soient n_i^j et n_i^{j+1} les valeurs de n_i aux itérations j et $j+1$ obtenues par résolution de (9). Posons

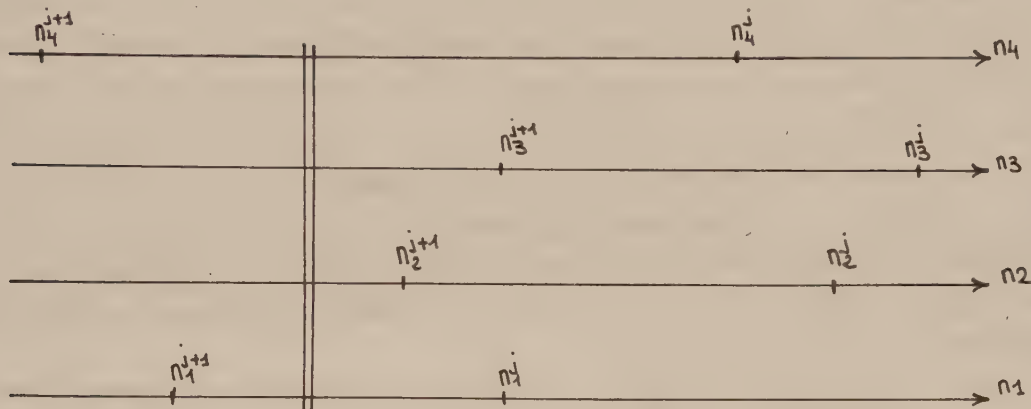
$$n_i^{j+1} = n_i^j + \lambda_i (n_i^{j+1} - n_i^j)$$

$$\text{avec } \lambda_i = 1 \text{ si } n_i^{j+1} \geq 0$$

$$\lambda_i = -\frac{n_i^j}{n_i^{j+1} - n_i^j} \text{ si } n_i^{j+1} < 0$$

Nous cherchons alors $\lambda = \min \{ \lambda_i \}_{/i}$

et dès lors $n_i^{j+1} = n_i^j + \lambda (n_i^{j+1} - n_i^j)$ est $\geq 0 \quad \forall i = 1, n$



L'évolution favorable de l'algorithme doit naturellement satisfaire à

$$\Delta G^{i,j+1} = G^{j+1} - G^j < 0$$

Le test d'arrêt est $\lambda < \varepsilon$ donné.

IV.34 - Résultats de l'algorithme appliqué aux réactions d'isomérisation des xylènes -

Les résultats expérimentaux obtenus sur l'unité pilote et concernant les réactions d'isomérisation des xylènes sont présentés dans le chapitre II.

Une analyse chimique très précise par chromatographie en phase gazeuse avec une double colonne (Réoplex 400 et d'isodécylphthalate) a permis de séparer et d'identifier 17 espèces chimiques moléculaires en sortie de réacteur.

Avec les notations du paragraphe IV.11.

$$A_r^T = [\text{orthoxylène OX, métaxylène MX, paraxylène PX, éthylbenzène EB}]$$

$\underline{A}_p^T = [\text{OX, MX, PX, EB, toluène TOL, normal octane NOCT, propane PROP, isobutane ISBUT, butane BUT, isopentane ISPEN, normal pentane NPENT, 3 méthylheptane 3 MET.HEP, éthylcyclohexane ETCYNE, benzène BENZ, mésitylène MESY, pseudocumène PSCUM, hémimélitène HEMI}]$

$\underline{B}^T = [\text{carbone C, hydrogène H}]$

La matrice α est inconnue, mais les matrices γ et β valent respectivement :

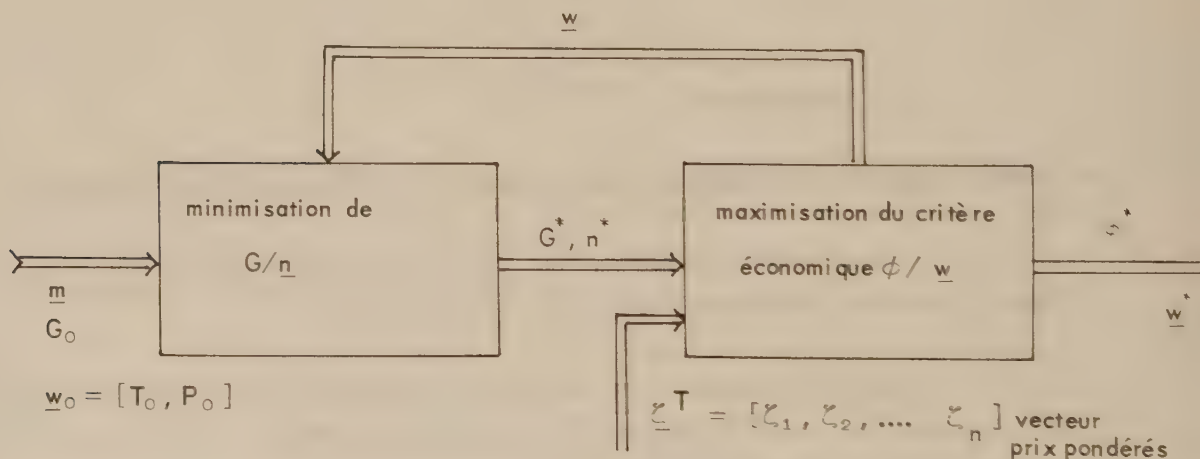
$$\gamma^T = \begin{vmatrix} 8 & 8 & 8 & 8 \\ 10 & 10 & 10 & 10 \end{vmatrix}$$

$$\beta^T = \begin{vmatrix} 8 & 8 & 8 & 8 & 7 & 8 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 8 & 8 & 6 & 9 & 9 & 9 \\ 10 & 10 & 10 & 10 & 8 & 18 & 8 & 10 & 10 & 12 & 12 & 18 & 16 & 6 & 12 & 12 & 12 \end{vmatrix}$$

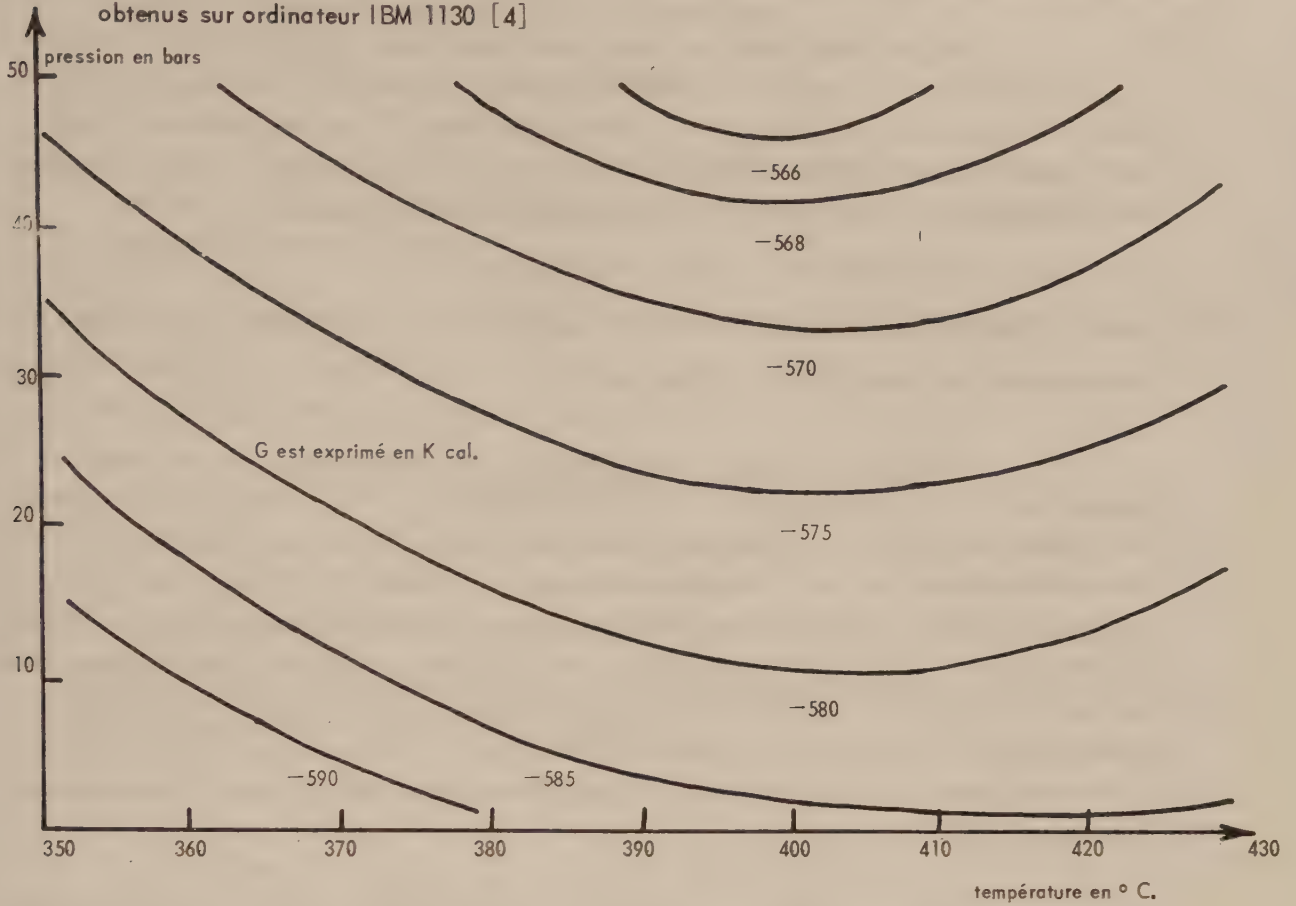
$\underline{n}^0$ point de départ est choisi à partir de renseignements expérimentaux. Les espèces chimiques $\in$ à A_p et $\notin A_r$ ne sont pas présentes expérimentalement au départ. Cependant, il faut en mettre lors du calcul en raison de la présence du terme $n_i \log \frac{n_i}{n}$ dans l'expression du potentiel chimique.

C'est par l'intermédiaire des potentiels chimiques que le vecteur de commande $\underline{w}^T = [T, P]$ permet d'orienter l'évolution du processus. Ainsi, pour un réacteur industriel travaillant dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, nous pouvons proposer la politique d'optimisation du critère économique $\phi(\underline{n}, \underline{w}, \underline{\zeta})$ qui se présente curieusement comme un problème de minimax

$$\phi(\underline{n}^*, \underline{w}, \underline{\zeta}) \leq \phi(\underline{n}^*, \underline{w}^*, \underline{\zeta}) \leq \phi(\underline{n}, \underline{w}^*, \underline{\zeta})$$



Nous présentons le tracé de la fonction $G^*(n^*, T, P)$ dans le plan T, P ainsi que quelques résultats obtenus sur ordinateur IBM 1130 [4]



P en bars	P = 10 bars			T = 450° K		
T en °K	350° C	450° C	530° C	10 bars	30 bars	50 bars
OX	0,0625	0,0578	0,0555	0,0578	0,0667	0,0696
MX	0,1784	0,1584	0,1476	0,1584	0,1826	0,1906
DX	0,0900	0,0822	0,0471	0,0822	0,0948	0,0990
EB	0,0285	0,0345	0,0392	0,0345	0,0398	0,0416
TOL	0,3262	0,3005	0,3760	0,3005	0,2771	0,2616
NOCT	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
PROP	0,0510	0,0559	0,0703	0,0559	0,0411	0,0354
ISBUT	0,0034	0,0062	0,0060	0,0062	0,0057	0,0055
BUT	0,0049	0,0111	0,0074	0,0111	0,0102	0,0097
ISPEN	0,0010	0,0014	0,0012	0,0014	0,0016	0,0017
NPENT	0,0004	0,0007	0,0007	0,0007	0,0009	0,0009
3 MET-HEP	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ETCYHE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
BENZ	0,1215	0,1903	0,1959	0,1903	0,1348	0,1176
MERY	0,0346	0,0178	0,0123	0,0178	0,0257	0,0296
PSCUM	0,0776	0,0704	0,0308	0,0704	0,1010	0,1167
HEMI	0,0194	0,0120	0,0093	0,0120	0,0173	0,0200

IV.35 - Intérêt et étude critique de la méthode -

Dans le cas de l'équilibre quaternaire d'isomérisation des xylènes, nous avons observé une bonne similitude entre les résultats du calcul et les résultats expérimentaux. Au contraire, si nous traitons le problème sous sa forme complète avec 17 espèces chimiques, la même similitude ne se retrouve pas. Nous ignorons dans ce cas la matrice α , donc le modèle stoechiométrique, cependant, nous avons pu proposer trois grandes familles de réactions :

- les réactions d'hydrocraquage $\rightarrow$ paraffines et naphthènes (P.N.)
- les réactions d'hydrocraquage suivi de déshydrocyclisation $\rightarrow$ aromatiques sauf C8 (Ar-C8)
- les réactions d'isomérisation $\rightarrow$ aromatiques C8.

Les 4 xylènes respectent entre eux dans le résultat expérimental, les rapports de concentration donnés par le calcul. Par contre les (Ar-C8) sont beaucoup moins abondants expérimentalement que dans le calcul théorique. Nous concluons que le réacteur pilote travaille loin des conditions d'équilibre pour l'ensemble des réactions. Cependant, les 4 xylènes sont proches de l'équilibre, ce qui montre l'effet spécifique de l'action catalytique. Certaines espèces chimiques absentes à l'équilibre thermodynamique, sont présentes lors des régimes transitoires expérimentaux. Ceci peut s'interpréter par un modèle dynamique particulier (par exemple les dépassements des systèmes du second ordre). Ainsi la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux même s'ils ne concordent pas totalement, peut suggérer certaines hypothèses concernant les mécanismes réactionnels.

Parmi les intérêts de la méthode thermodynamique, nous citerons donc la possibilité de calculs prévisionnels, l'optimisation a priori d'une unité travaillant dans les conditions de l'équilibre thermodynamique, l'utilisation des résultats par un spécialiste de cinétique.

Les limites de la méthode tiennent au fait que le système chimique ne va pas forcément globalement à l'équilibre thermodynamique et la trajectoire temporelle dans l'espace des concentrations (processus réel) est bien évidemment différente de la trajectoire itérative dans l'espace des concentrations (méthode théorique). Deux facteurs limitatifs supplémentaires sont le caractère simplifié de l'hypothèse de gaz parfait et l'imprécision ou l'absence de données thermodynamiques pour certaines espèces chimiques.

IV.4 - APPROXIMATIONS POLYNOMIALES DES CHALEURS MOLAIRES CONNUES SOUS FORME DISCRETE [9] -

Nous rappelons que dans le développement relatif à la minimisation de l'enthalpie libre, l'expression du potentiel chimique μ_i contient les deux intégrales

$$\int_{298}^T C_{pi} dT \text{ et } \int_{298}^T \frac{C_{pi}}{T} dT$$

Pour pouvoir intégrer ces expressions, il faut évidemment connaître $C_{pi}(T)$ pour les diverses espèces chimiques. Dans les tables thermodynamiques, les C_{pi} obtenus à partir de mesures calorimétriques ou spectroscopiques sont donnés sous forme discrète tous les 100° pour des tempé-

ratures allant de 100 à 1500° K. Pour pouvoir utiliser ces données numériques dans l'algorithme de minimisation de G, nous approximations C_{pi} par un polynôme

$$C_p(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3$$

Nous avons utilisé et comparé les méthodes des polynômes orthogonaux discrétisés et la classique méthode des moindres carrés. Les polynômes orthogonaux nous ont donné des approximations meilleures.

Soit $\{f_1, f_2, \dots, f_i, f_N\}$ l'ensemble des N valeurs expérimentales prises par la fonction f (ici $C_p(k, i)$ pour $k = 1, 17$ et $i = 1, 15$) pour les valeurs discrètes $x_1, x_2, \dots, x_N$ de la variable indépendante de x (ici T température en ° K).

Nous cherchons un modèle de représentation de la forme

$$y(x) = \sum_{j=1}^n a_j \phi_j(x)$$

où les ϕ_j sont des polynômes, des exponentielles ou des fonctions trigonométriques ($n \leq N$).

Nous retrouvons là un problème d'identification pour une classe particulière de modèles. Nous prenons comme caractéristique d'écart objet modèle

$$J = \sum_{i=1}^N \psi(f_i - y_i) \omega_i$$

ou

$$\omega(x_i) \psi(f_i - y_i) \leq \varepsilon_i \quad \forall i$$

Dans ces expressions, ω_i représente un coefficient de pondération qui traduit la confiance que l'on peut avoir en la ième mesure. Nous prendrons souvent $\psi(f_i - y_i) = (f_i - y_i)^2$ et ϕ_j un polynôme en x, nous obtenons alors une approximation polynomiale en moyenne quadratique en minimisant le premier critère. Le second critère se rapproche davantage des méthodes d'interpolation du type Lagrange.

Nous allons développer l'approximation polynomiale en moyenne quadratique sans faire d'hypothèse préalable sur y_i . Les méthodes des moindres carrés et des polynômes orthogonaux apparaîtront alors comme des cas particuliers

$$J = \sum_{i=1}^N \omega(x_i) \left[f_i - \sum_{j=1}^n a_j \phi_j(x) \right]^2$$

Les conditions de stationnarité du premier ordre donnent n équations :

$$\sum_{i=1}^N \omega(x_i) \left[\sum_{j=1}^n a_j \phi_j(x) \right] \phi_j(x) = \sum_{i=1}^N \omega(x_i) f_i \phi_j(x) \quad \text{pour } j = 1, n$$

Soit

$$\sum_{i=1}^N \omega(x_i) \sum_{k=1}^n a_k \phi_k(x) \phi_i(x) = \sum_{i=1}^N \omega(x_i) f_i \phi_i(x) \quad \text{pour } i = 1, n$$

$$\sum_{k=1}^n a_k \sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_k(x) \phi_i(x) = \sum_{i=1}^N \omega(x_i) f_i \phi_i(x) \quad \text{pour } i = 1, n$$

$$\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N \phi_1 \omega(x_i) \phi_1 & \sum_{i=1}^N \phi_1 \omega(x_i) \phi_2 & \dots & \sum_{i=1}^N \phi_1 \omega(x_i) \phi_n \\ \sum_{i=1}^N \phi_2 \omega(x_i) \phi_1 & \sum_{i=1}^N \phi_2 \omega(x_i) \phi_2 & \dots & \sum_{i=1}^N \phi_2 \omega(x_i) \phi_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^N \phi_n \omega(x_i) \phi_1 & \sum_{i=1}^N \phi_n \omega(x_i) \phi_2 & \dots & \sum_{i=1}^N \phi_n \omega(x_i) \phi_n \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N \phi_1 \omega(x_i) f_i \\ \sum_{i=1}^N \phi_2 \omega(x_i) f_i \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N \phi_n \omega(x_i) f_i \end{vmatrix}$$

Si nous posons

$$\phi = \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) & \dots & \phi_1(x_N) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) & \dots & \phi_2(x_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) & \dots & \phi_n(x_N) \end{vmatrix} \quad \Omega = \begin{vmatrix} \omega(x_1) & & & \\ & \omega(x_2) & & \\ & & \ddots & \\ & & & \omega(x_N) \end{vmatrix}$$

$$\underline{F}^T = [f_1, f_2, \dots, f_N] \quad \text{et} \quad \underline{A}^T = [a_1, a_2, \dots, a_n]$$

$$\dim \phi = n \times N$$

$$\dim \Omega = N \times N$$

$$\dim \underline{F} = N \times 1$$

$$\dim \underline{A} = n \times 1$$

Les conditions de stationnarité s'écrivent :

$$(\phi \Omega \phi^T) \underline{A} = \phi \Omega \underline{F}$$

Le problème est donc ramené à la résolution d'un système linéaire

$$B \underline{x} = \underline{u}$$

dans lequel la matrice B est symétrique. Les méthodes des moindres carrés et des polynômes orthogonaux discrétisés apparaissent dès lors comme des choix particuliers des $\phi_i(x)$ destinés à simplifier la résolution du système linéaire $B \underline{x} = \underline{u}$.

Méthode des moindres carrés -

Il suffit de faire $\omega(x_i) = 1 \quad \forall i = 1, N$, ce qui traduit une même confiance ou une même imprécision relative sur chacune des données et $\phi_k(x) = x^k$.

Le système à résoudre devient alors

$$\begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i^2 & \sum_{i=1}^N x_i^3 & \dots & \sum_{i=1}^N x_i^{n+1} \\ \sum_{i=1}^N x_i^3 & \sum_{i=1}^N x_i^4 & \dots & \sum_{i=1}^N x_i^{n+2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{i=1}^N x_i^{n+1} & \sum_{i=1}^N x_i^{n+2} & \dots & \sum_{i=1}^N x_i^{2n} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \dots \\ a_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N x_i f_i \\ \sum_{i=1}^N x_i^2 f_i \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N x_i^n f_i \end{vmatrix}$$

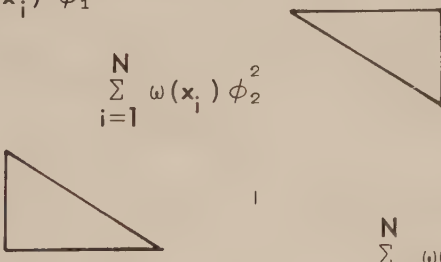
La résolution de ce système qui devra être recommencée 17 fois (dans notre exemple $N = 15$, $n = 3$, 17 seconds membres différents) sera faite avantageusement par la méthode de Cholesky. [8]

Méthode des polynômes orthogonaux discrétisés -

Il suffit de prendre pour $\phi_i(x)$ $i = 1, n$ une série de polynômes orthogonaux relativement à $\omega(x_i)$ de telle sorte que

$$\sum_{i=1}^N \phi_i(x_i) \omega(x_i) \phi_k(x_i) = \begin{cases} 0 & \text{si } i \neq k \\ 1 & \text{pour } i = k \end{cases}$$

Le système linéaire à résoudre devient $D\underline{x} = \underline{u}$ où D est diagonale.

$$D = \begin{vmatrix} \sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_1^2 & & & \\ & \sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_2^2 & & \\ & & \ddots & \\ & & & \sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_n^2 \end{vmatrix}$$


Il existe une relation de récurrence linéaire entre les ϕ_{k-1} , ϕ_k , ϕ_{k+1} , qui permet de construire les polynômes orthogonaux

$$\phi_{k+1}(x) = (x + \beta_k) \phi_k(x) + \gamma_k \phi_{k-1}(x)$$

Il suffit de traduire l'orthogonalité de ϕ_{k+1} par rapport à ϕ_k et ϕ_{k-1}

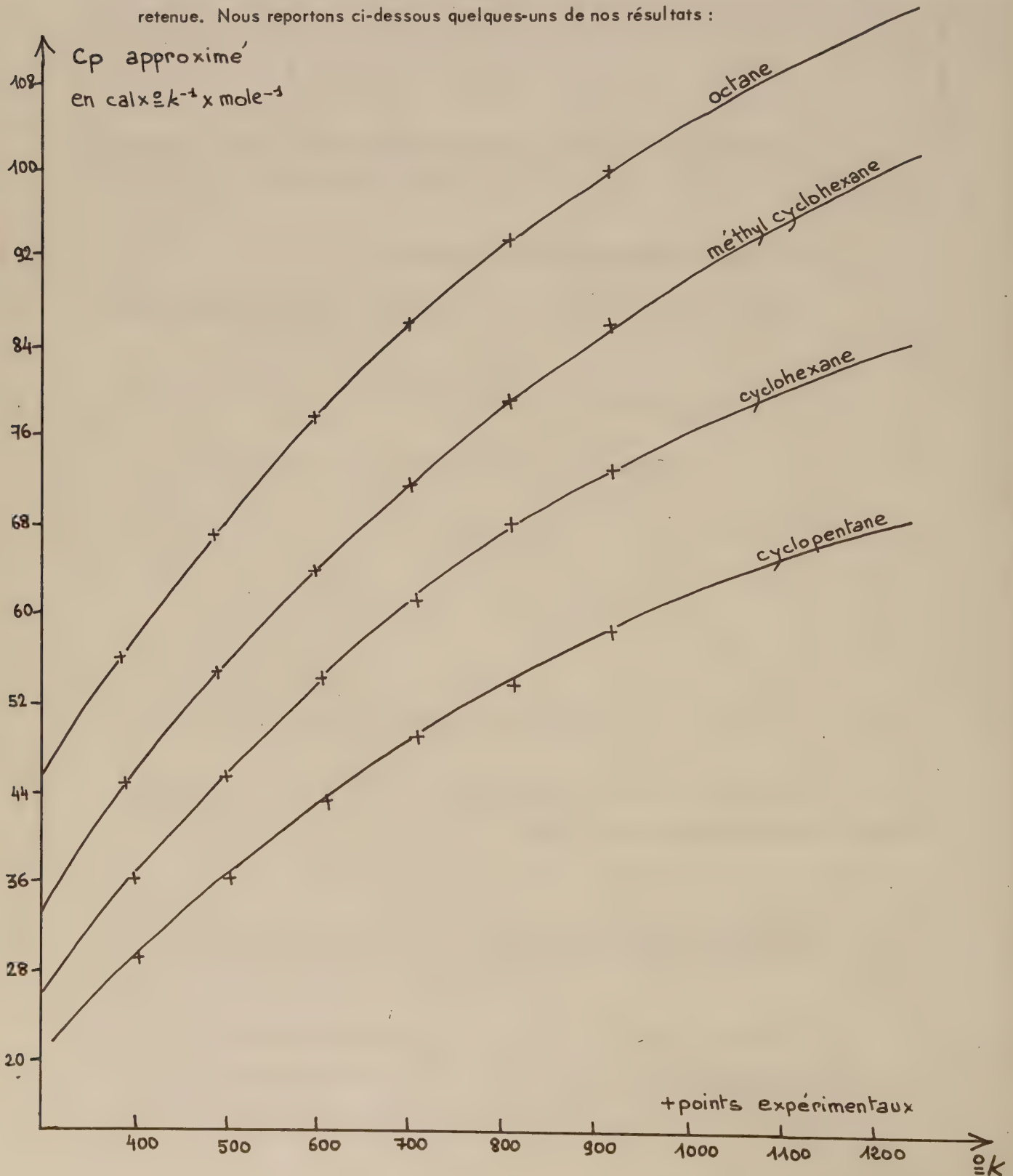
pour obtenir

$$\beta_k = - \frac{\sum_{i=1}^N \omega(x_i) x_i \phi_k^2(x_i)}{\sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_k^2(x_i)} \quad \text{et} \quad \gamma_k = - \frac{\sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_k(x_i) \phi_{k-1}(x_i) (x_i)}{\sum_{i=1}^N \omega(x_i) \phi_{k-1}^2(x_i)}$$

Pratiquement, nous prenons $\omega = 1$ et $\phi_0(x) = 1$, $\phi_{-1}(x) = 0$, les a_i sont alors donnés par

$$a_i = \frac{\sum_{i=1}^N f_i \phi_i(x_i)}{\sum_{i=1}^N \phi_i^2(x_i)}$$

La méthode des moindres carrés pour un même degré de polynôme, nous a donné des résultats moins satisfaisants que la méthode des polynômes orthogonaux discrétisés, que nous avons retenue. Nous reportons ci-dessous quelques-uns de nos résultats :



ANNEXE IV - RAPPEL DES PRINCIPAUX RESULTATS DE LA PROGRAMMATION MATHEMATIQUE

Les problèmes d'identification par minimisation d'un critère quadratique fonction des paramètres à identifier libres ou contraints développés dans la troisième partie de ce travail font appel aux théories de la programmation mathématique.

De la même façon, nous avons montré comment le traitement des équilibres thermodynamiques était, en fait, le problème le plus général de la programmation non linéaire : optimisation d'une fonctionnelle statique multivariable non linéaire soumise à des contraintes de type égalité et inégalité.

Nous nous proposons d'exposer rapidement, et sans prétendre à une grande rigueur, les principaux résultats de la programmation mathématique [8] [10].

A 1 - Position du problème -

Précisons la notion de convexité pour un ensemble et une fonction.

L'ensemble C est convexe $\iff \forall \underline{x}_1 \text{ et } \underline{x}_2 \in C \text{ et } \lambda \in [0,1] \text{ on a}$

$$\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda) \underline{x}_2 \in C .$$

Une fonction f est convexe dans l'ensemble convexe $C \iff \forall \underline{x}_1 \text{ et } \underline{x}_2 \in C \text{ et } \lambda \in [0,1] \text{ on a } f[\lambda \underline{x}_1 + (1-\lambda) \underline{x}_2] \leq \lambda f(\underline{x}_1) + (1-\lambda) f(\underline{x}_2) .$

Définissons trois ensembles

$$D_1 = \mathbb{R}^n$$

$$D_2 = \{ \underline{x} \mid \underline{G}(\underline{x}) = 0 \}$$

$$D_3 = \{ \underline{x} \mid \underline{H}(\underline{x}) \leq 0 \}$$

Pour que D_2 ne soit pas vide, il faut que $\dim \underline{G} \leq \dim \underline{x}$. Par contre D_3 peut être non vide avec $\dim \underline{H} > \dim \underline{x}$.

Nous nous proposons de rechercher $\min_{\underline{x}} f(\underline{x})$ avec

$\underline{x} \in D_1$ minimisation sans contrainte

$\underline{x} \in D_1 \wedge D_2$ minimisation en présence de contraintes égalités

$\underline{x} \in D_1 \wedge D_3$ minimisation en présence de contraintes inégalités

$\underline{x} \in D_1 \wedge D_2 \wedge D_3$ problème le plus général de la programmation non linéaire

A 2 - Minimisation sans contrainte -

Conditions du premier ordre :

$$f(\underline{x} + d\underline{x}) \simeq f(\underline{x}) + \underline{f}_{\underline{x}}^T(\underline{x}) \delta \underline{x} + 0 (\|\delta \underline{x}\|^2)$$

Si $\hat{\underline{x}}$ est un minimum relatif

$$f(\underline{x} + \delta \underline{x}) \geq f(\hat{\underline{x}}) \quad \forall \delta \underline{x} \text{ petit } \in \mathbb{R}^n \implies \underline{f}_{\underline{x}}^T(\hat{\underline{x}}) \delta \underline{x} = 0$$

Comme $\delta \underline{x}$ est quelconque, il faut nécessairement que le gradient $\underline{f}_{\underline{x}}(\hat{\underline{x}}) = \underline{0}$.

Cette condition nécessaire d'extremum local ne distingue pas maximum, minimum point selle.

Conditions du second ordre -

$f(\underline{x})$ étant continuellement dérivable à l'ordre deux, soit $F_{\underline{x}\underline{x}}$ la matrice des dérivées secondes

$$f(\underline{x} + \delta \underline{x}) \approx f(\underline{x}) + \underline{f}_{\underline{x}}^T(\underline{x}) \delta \underline{x} + \frac{1}{2} \delta \underline{x}^T F_{\underline{x}\underline{x}} \delta \underline{x} + O(\|\delta \underline{x}\|^3)$$

La condition du premier ordre étant satisfaite pour que $\hat{\underline{x}}$ soit un minimum local, il faut que la forme quadratique $\delta \underline{x}^T F_{\underline{x}\underline{x}} \delta \underline{x}$ soit définie positive. La condition nécessaire et suffisante de minimum relatif strict s'écrit :

$$\underline{f}_{\underline{x}}(\hat{\underline{x}}) = \underline{0} \quad \text{et} \quad F_{\underline{x}\underline{x}}(\hat{\underline{x}}) \text{ définie positive.}$$

Si, de plus, la fonction $f(\underline{x})$ est convexe, la condition du premier ordre $\underline{f}_{\underline{x}}(\hat{\underline{x}}) = \underline{0}$ est une condition suffisante de minimum absolu.

A3 - Minimisation en présence de contraintes égalités -

Nous cherchons $\min_{\underline{x}} f(\underline{x})$ pour $\underline{x} \in D_2 = \{\underline{x} \mid G(\underline{x}) = \underline{0}\}$

$$f(\underline{x} + \delta \underline{x}) = f(\underline{x}) + \underline{f}_{\underline{x}}^T \delta \underline{x} + O(\|\delta \underline{x}\|^2)$$

$$g_i(\underline{x} + \delta \underline{x}) = g_i(\underline{x}) + \underline{g}_i^T \delta \underline{x} + O(\|\delta \underline{x}\|^2) = 0 \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, p$$

Soit l'ensemble des valeurs prises par $f(\underline{x})$ sur le sous-espace R_{n-p} d'équation

$$G(\underline{x}) = \underline{0} \quad - \quad \delta \underline{x} \in R_{n-p}$$

Les relations
$$\begin{cases} \underline{g}_i^T \delta \underline{x} = 0 & \text{pour } i = 1, 2, \dots, p \\ \underline{f}_{\underline{x}}^T \delta \underline{x} = 0 \end{cases}$$

montrent que les $(p+1)$ vecteurs $\underline{g}_i$ et $\underline{f}_{\underline{x}}$ appartiennent à R_p variété orthogonale à R_{n-p} .

Les p contraintes étant indépendantes, les $\underline{g}_i$ forment une base de R_{n-p} et

$$\underline{f}_{\underline{x}}(\hat{\underline{x}}) + \sum_{i=1}^p \lambda_i \underline{g}_i = \underline{0}$$

Formons la nouvelle fonction

$$\mathcal{L}(\underline{x}, \underline{\lambda}) = f(\underline{x}) + \underline{\lambda}^T \underline{g}(\underline{x})$$

Les conditions de stationnarité s'écrivent :

$$\mathcal{L}_{\underline{x}} = f_{\underline{x}} + \sum_{i=1}^p \lambda_i g_i(\underline{x}) = 0 \quad \text{soit } n \text{ relations}$$

$$\mathcal{L}_{\underline{\lambda}} = g(\underline{x}) = 0 \quad \text{soit } p \text{ relations}$$

La nouvelle fonction $\mathcal{L}$ appelée Lagrangien remplace la fonction $f(\underline{x})$ et permet de remplacer un problème avec contraintes égalités par un problème sans contrainte. Mais nous sommes passés d'un problème de n inconnues avec p contraintes à un problème à $(n + p)$ inconnues sans contrainte. Les multiplicateurs de Lagrange $\underline{\lambda}$ ne sont qu'un artifice pratique permettant de restructurer le problème avec contraintes égalités sous une forme plus simple.

Méthode des variations contraintes -

Il s'agit d'une approche toute différente du problème qui n'exige pas l'introduction des p variables supplémentaires de Lagrange. La condition nécessaire de stationnarité s'obtient en résolvant les n équations aux n inconnues x_i

$$J_k \left(\frac{f, g_1, g_2, \dots, g_p}{x_k, x_1, x_2, \dots, x_p} \right) = 0 \quad \text{pour } k = p+1, \dots, n$$

$$g_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad \text{pour } k = 1, p$$

Les J_k sont des jacobiens.

Conditions du second ordre :

Au voisinage du point stationnaire $\hat{\underline{x}}$, les p contraintes sont satisfaites, donc

$$\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda}) = f(\hat{\underline{x}}) \quad \text{et} \quad \mathcal{L}(\hat{\underline{x}} + \delta \underline{x}, \underline{\lambda}) = f(\hat{\underline{x}} + \delta \underline{x})$$

$$\text{et} \quad \mathcal{L}(\hat{\underline{x}} + \delta \underline{x}, \underline{\lambda}) = \mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda}) + \mathcal{L}_{\underline{x}}^T \delta \underline{x} + \frac{1}{2} \delta \underline{x}^T \mathcal{L}_{\underline{x}\underline{x}} \delta \underline{x}$$

Comme $\mathcal{L}_{\underline{x}} = 0$ pour que $\hat{\underline{x}}$ soit un minimum, il faut que $\mathcal{L}_{\underline{x}\underline{x}}$ soit définie positive.

Pour le cas particulier des fonctions convexes avec contraintes égalités linéaires, la condition du premier ordre est une condition nécessaire de minimum absolu.

A 4 - Théorème du minimax -

Ce théorème encore connu sous le nom de théorème du « point selle » ou du « point col » permet de formuler la solution d'un problème d'optimisation en présence de contraintes égalités, non plus sous la forme de conditions algébriques d'optimalité, mais sous la forme d'une double extrémalisation.

Il peut s'énoncer comme suit :

$$[f(\hat{\underline{x}}) = \min_{\underline{x} \in D_2} f(\underline{x}) \text{ où } D_2 = \{\underline{x} \mid g(\underline{x}) = 0\}] \iff f(\hat{\underline{x}}) = \min_{\underline{x} \in D_2} \max_{\underline{\lambda} \in R_p} \mathcal{L}(\underline{x}, \underline{\lambda})$$

Proposition directe - $\forall \underline{x} \in D_2 \quad \mathcal{L}(\underline{x}, \underline{\lambda}) = f(\underline{x})$

d'où

$$\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \hat{\underline{\lambda}}) = \mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda})$$

$$\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \hat{\underline{\lambda}}) \leq \mathcal{L}(\underline{x}, \hat{\underline{\lambda}})$$

Soit

$$\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda}) \leq \mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \hat{\underline{\lambda}}) \leq \mathcal{L}(\underline{x}, \hat{\underline{\lambda}}) \quad \forall \underline{x} \in D_2 \quad \text{et} \quad \underline{\lambda} \in R_p$$

Proposition inverse - Si $\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda}) \leq \mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \hat{\underline{\lambda}}) \leq \mathcal{L}(\underline{x}, \hat{\underline{\lambda}}) \quad \forall \underline{x} \in R^n$ et $\underline{\lambda} \in R^p$ alors $\hat{\underline{x}} \in D_2$, en effet supposons $\hat{\underline{x}} \notin D_2 \iff \underline{g}(\underline{x}) \neq 0$

$$\text{posons } \lambda_i = \hat{\lambda}_i + \text{signe}[g_i(\hat{\underline{x}})]$$

$$\mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \hat{\underline{\lambda}}) - \mathcal{L}(\hat{\underline{x}}, \underline{\lambda}) = \sum_{i=1}^p - \text{signe}[g_i(\hat{\underline{x}})] \leq 0$$

ce qui contredit l'hypothèse de départ, par suite $\hat{\underline{x}} \in D_2$ et

$$f(\hat{\underline{x}}) \leq f(\underline{x}) \quad \forall \underline{x} \in D_2$$

A5 - Minimisation en présence de contraintes inégalités -

Nous recherchons le minimum d'une fonction $f(\underline{x})$ pour $\underline{x} \in D_3 \neq \emptyset$

$$D_3 = \{ \underline{x} \mid h_i(\underline{x}) \leq 0 \text{ pour } i = 1, q \}$$

Nous sommes ramenés au cas des contraintes égalités en utilisant l'artifice de Valentine qui introduit q fonctions supplémentaires φ_k et n variables supplémentaires x_{n+k} avec $k = 1$ à q . Les fonctions φ_k sont semi définies positives, pour des raisons de simplicité on choisit

$$\varphi_k = x_{n+k}^2 \text{ pour } k = 1, q$$

Le problème est dès lors restructuré en terme de contraintes inégalités :

$$\begin{cases} f(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ h_k(\underline{x}) + \varphi_k(x_{n+k}) = 0 \text{ pour } k = 1, \dots, q \end{cases}$$

les $\varphi_k(x_{n+k}) = x_{n+k}^2$ ne sont pas connus a priori mais si la contrainte égalité est satisfaite, nous pouvons être certains que la contrainte inégalité l'est aussi :

$$h_k(\underline{x}) \leq 0 \iff h_k(\underline{x}) + x_{n+k}^2 = \phi(k) = 0$$

Le Lagrangien s'écrit :

$$\mathcal{L}(\underline{x}, \underline{\mu}) = f(\underline{x}) + \sum_{k=1}^q \mu_k \phi(k)$$

$$\text{où } \underline{x}^T = [x, x_{n+1}, x_{n+2}, \dots, x_{n+p}]$$

Les μ_k sont les coefficients de Kuhn et Tucker. Les conditions de stationnarité s'écrivent :

$$\begin{aligned}\underline{\mathcal{L}}_{\underline{x}} &= \underline{f}_{\underline{x}}(\underline{x}) + \sum_{k=1}^q \mu_k \underline{h}_k \underline{x} = \underline{0} \\ 2 \mu_k x_{n+k} &= 0 \text{ pour } k = 1, q\end{aligned}$$

$$\underline{\mathcal{L}}_{\underline{\mu}} = \underline{\phi} = 0$$

Si la contrainte inégalité k est satisfaite, $x_{n+k} \neq 0 \implies \mu_k = 0$.

Si la contrainte k est en butée, $x_{n+k} = 0$ et μ_k peut être non nul.

Précisons son signe en utilisant les conditions au second ordre

$$\underline{\mathcal{L}}_{\underline{XX}} = \begin{bmatrix} F_{xx} + \sum \mu_k H_{xx}^k & \vdots & \vdots \\ \vdots & 2\mu_1 & \vdots \\ \vdots & \vdots & 2\mu_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{\mathcal{L}}_{xx} & 0 \\ 0 & 2 \begin{bmatrix} \mu_1 & & \\ & \ddots & \\ & & \mu_q \end{bmatrix} \end{bmatrix}$$

La forme quadratique se calcule en utilisant cette matrice portionnée et doit être positive

$$\delta \underline{x}^T \underline{\mathcal{L}}_{xx} \delta \underline{x} + \sum_{k=1}^q 2 \mu_k \delta^2 x_{n+k} \geq 0$$

Comme $\underline{\mathcal{L}}_{xx}$ est semi définie positive, on en déduit que μ_k s'il n'est pas nul, doit être positif.

Nous pouvons aussi utiliser les conditions de stationnarité données par la théorie des variations contraintes. Ces conditions s'écrivent :

$$J_k \left(\frac{f, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_q}{x_k, x_1, x_2, \dots, x_q} \right) = 0 \text{ pour } k = q+1, \dots, q+n$$

$$\phi_k = 0 \text{ pour } k = 1, q$$

Nous avons bien un système de $n+q$ équations à $n+q$ inconnues.

Chapitre IV -

BIBLIOGRAPHIE

- [1] VON ZEGGEREN et STOREY
The computation of Chemical Equilibria
Cambridge University Press - 1970
- [2] The calculation of complex chemical equilibria with a digital computer
MAREK et HOLUB - CZECHOSLOV
Chem. Commun. Vol. 29 - 1964
- [3] SUTRE et MALENCE
Détermination automatique de la composition à l'équilibre thermodynamique d'un mélange complexe
C.R. Académie Sc. Paris - t. 267 - 1968
- [4] Louis PERREAU
Programme d'étude des surfaces dans un espace à trois dimensions
Annales E N S M - 1969 -
- [5] Claude LAURGEAU
Etude d'un réacteur chimique pilote d'isomérisation des xylènes
Thèse 3ème Cycle E N S M octobre 1969
- [6] WHITE et al -
J. Chem. Phys. 28, N° 5, 1958, p. 751
- [7] ROSSINI
Selected values of chemical thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds
- [8] BOUDAREL - DELMAS - GUICHET
Programmation non linéaire tome 2
Méthode de Cholesky - pp. 303 - 307
- [9] MINEUR
Techniques d'analyse numérique
- [10] GORDON BEVERIDGE and Robert SCHECHTER
Optimization Theory and Practice
- [11] Nicole VALIGNAT - Francis DURANT - Etienne BONNIER
Méthode générale de traitement des équilibres complexes par le calcul automatique
Chimie et Industrie 1966 - Vol. 96 - N° 2 - pp. 345 - 352
- [12] R. MARI - J. QUIBEL - R. HERBRECHT et G. GERMAIN
Une méthode de calcul des équilibres thermodynamiques
Chimie et Industrie - Génie Chimique - Vol. 101 - N° 11 - juin 1969

§†§

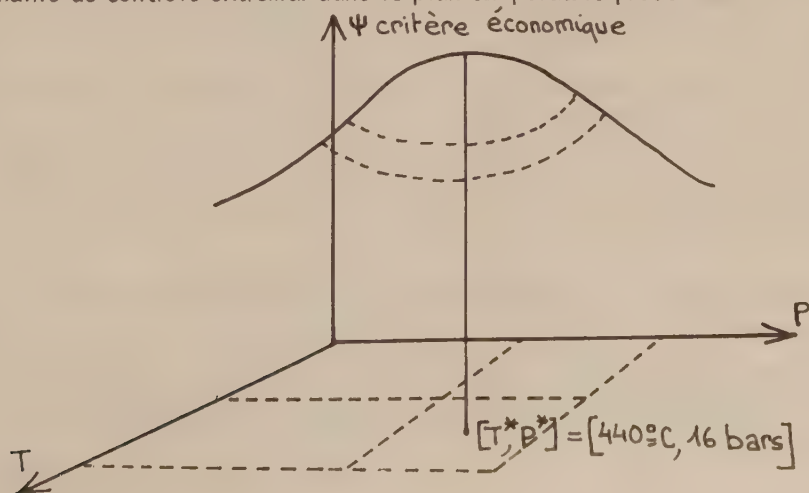
CONCLUSION

L'ensemble des travaux de construction de l'unité pilote, d'automatisation des diverses grandeurs, température, pression, vitesse spatiale, niveau, rapport molaire, analyse chimique et la mise en ligne sur un ensemble hybride du processus chimique, nous a permis de mettre au point un certain nombre de solutions techniques originales directement applicables au stade industriel ou sur des processus pilotes semblables.

Nous rappelons en particulier :

- la méthode d'échantillonnage automatique en phase gazeuse et sous pression élevée qui permet d'éliminer le temps mort important dû à la condensation des produits et de remplacer les deux échantillons liquide et gazeux prélevés habituellement sur les unités industrielles, par un seul piquage. Cette solution qui permet par exemple de préciser les rôles de plusieurs réacteurs en série grâce à des prélèvements intermédiaires, est susceptible d'apporter d'importantes économies sur les catalyseurs. Sur unité industrielle, compte tenu du volume du condenseur, l'analyse chromatographique peut sortir à la limite avant le produit fini condensé,
- la mesure en continu et par une solution simple d'un taux de recyclage ou rapport molaire sous température et pression variables, permet la régulation du rapport molaire qui se fait habituellement en boucle ouverte sur les unités industrielles. Le principe simple a été appliqué en raffinerie à la mesure en continu du rendement massique d'une unité,
- la technologie de contrôle du profil thermique du réacteur, la discrétisation en six zones, le chauffage thermocoax par contact direct métal sur métal, le refroidissement par zones, permettent un contrôle assez souple et des constantes de temps raisonnables. La solution adoptée pour linéariser la fonction de commande en puissance par angle d'ouverture d'un triac est susceptible de s'appliquer à toute régulation de même type.

L'étude expérimentale nous a permis de définir pour les réactions d'isomérisation des xylènes un domaine de contrôle extrémal dans le plan température pression.



La méthode de chromatographie quasi continue par injections en séquences binaires pseudo aléatoires, est susceptible de nombreuses applications parmi lesquelles nous mentionnons :

- contrôle de qualité des produits finis dans les industries pharmaceutiques avec détection rapide de tout échantillon non conforme, en multipliant par 4, 8, 32 ... la vitesse d'analyse d'un même chromatographe,
- utilisation d'un chromatographe dans une boucle de contrôle d'un processus autour d'un point de fonctionnement peu perturbé avec fonctions d'alarmes,
- utilisation de la méthode pour extraire l'enregistrement réel d'un enregistrement fortement bruité obtenu dans des conditions difficiles. Cette application utilise la propriété que nous avons établie et vérifiée d'atténuation de l'écart type du bruit par décorrélation,
- permettre l'enregistrement magnétique sur des appareils ayant un rapport signal bruit limité, de chromatogrammes ayant des dynamiques importantes (exemple rapport d'un grand pic sur un petit pic de l'ordre de 5000),
- détection rapide des régimes permanents par analyse chromatographique.

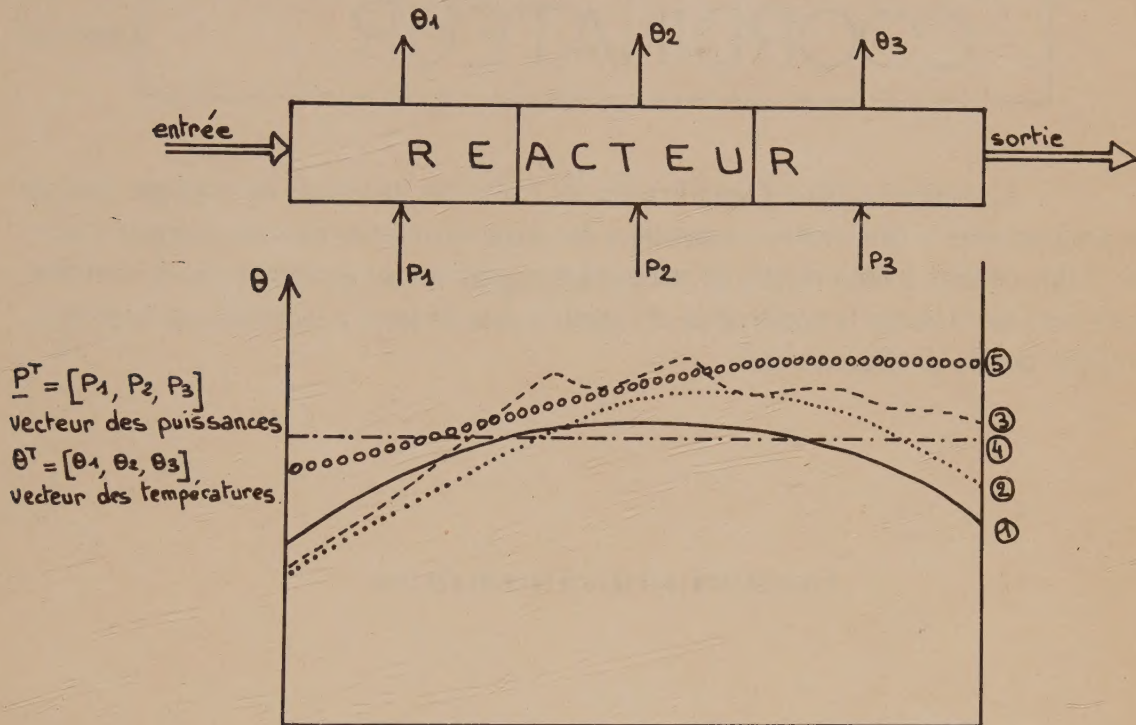
Le chapitre III permet de préciser l'utilisation des méthodes analogiques, numériques et hybrides en cinétique chimique. Nous avons notamment présenté une classification des modèles cinétiques du point de vue de leur structure mathématique et proposé les méthodes analogiques et numériques de simulation pour les diverses classes. Nous avons, en particulier, montré que la matrice de transition constituait une méthode générale de simulation des réactions d'ordre un en chaîne linéaire ou ramifiées divergentes. La méthode hybride d'identification paramétrique que nous avons développée et testée sur de nombreux exemples a pour performance principale son temps de calcul. Rappelons ainsi que l'identification de 4 paramètres dans un système différentiel non linéaire de 5 équations a nécessité seulement 1 mn 30 sec en hybride contre 1 h 50 mn par voie numérique. L'expérience que nous avons conduite de manière parallèle en numérique et en hybride nous a permis de proposer une comparaison précise des performances numériques et hybride pour cette classe de problèmes.

Nous présentons dans le chapitre IV un exposé complet qui établit la jonction entre la théorie thermodynamique des équilibres chimiques et la programmation non linéaire. Le calcul des équilibres thermodynamiques se ramène donc au problème le plus général de programmation non linéaire : minimisation d'une fonction multivariable non linéaire, en l'occurrence, la fonction enthalpie libre soumise à des contraintes égalités traduisant la conservation des espèces atomiques et à des contraintes inégalités traduisant le caractère positif des nombres de molécules.

L'application aux réactions d'isomérisation des xylènes d'un algorithme de programmation quadratique montre que les 4 isomères xylènes atteignent bien le régime d'équilibre dans l'unité industrielle, alors que les autres espèces parasites ne vont pas à l'équilibre. Ceci établit le rôle sélectif du catalyseur et permet de suggérer l'utilisation de la méthode pour préciser des mécanismes réactionnels.

Dans l'hypothèse d'un réacteur travaillant globalement à l'équilibre, nous avons proposé une méthode d'optimisation statique a priori du réacteur en utilisant l'algorithme précédent pour générer le critère économique d'un second algorithme de maximisation par rapport aux variables température-pression.

Par ailleurs ce travail permet d'envisager en sus des applications déjà décrites, plusieurs développements ultérieurs. Précisons notamment la commande du profil thermique optimal d'un réacteur tubulaire par voie hiérarchisée. Le problème peut en effet être abordé de manière simple sous l'aspect suivant :



Si nous chauffons de manière uniforme le réacteur à vide, nous obtenons le profil ①. Si nous balayons par un fluide inerte, nous obtenons le profil ②. Si nous effectuons une réaction chimique exothermique, nous obtenons le profil ③. Comment, dans un premier stade, obtenir dans les conditions de la réaction, le profil isotherme ④ et dans un second stade un profil ⑤ dit profil optimal ? L'obtention d'un modèle de connaissance étant exclu en raison des difficultés de mise en équation, nous généralisons la modélisation proposée au chapitre I :

$$\begin{vmatrix} \theta_1(s) \\ \theta_2(s) \\ \theta_3(s) \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} G_{11}(s) & G_{12}(s) & 0 \\ G_{21}(s) & G_{22}(s) & G_{23}(s) \\ 0 & G_{32}(s) & G_{33}(s) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} P_1(s) \\ P_2(s) \\ P_3(s) \end{vmatrix}$$

$$G_{ij} = \frac{K_{ij}}{(1 + s T_{ij}^1)(1 + s T_{ij}^2)}$$

Le passage en modèle d'état et l'application des théories de la commande optimale doivent permettre théoriquement la détermination de la commande optimale $\underline{P}(t)$. La solution hiérarchisée se traduit assez bien par le schéma :

